

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle

en Physique Supérieure

par

Jean FORNAZERO

Licencié ès-Sciences

DÉTERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE ET DES NIVEAUX D'ÉNERGIE ELECTRONIQUES DANS DES MODÈLES DE SOLIDES DÉSORDONNÉS AU MOYEN D'UN CALCULATEUR ANALOGIQUE

Soutenue le 25 septembre 1964 devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD

Président

R. GRANDMONTAGNE

R. UZAN

} Examinateurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554221_0029

THÈSE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

Pour obtenir le diplôme de Docteur de Troisième Cycle
en Physique Supérieure

par

Jean FORNAZERO

Licencié ès-Sciences

DÉTERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE ET DES NIVEAUX D'ÉNERGIE ELECTRONIQUES DANS DES MODÈLES DE SOLIDES DÉSORDONNÉS AU MOYEN D'UN CALCULATEUR ANALOGIQUE

Soutenue le 25 septembre 1964 devant la Commission d'Examen

MM. G. MESNARD

Président

R. GRANDMONTAGNE

R. UZAN

} Examineurs

UNIVERSITE DE LYON

++++++

FACULTE DES SCIENCES

++++++

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON , DOUIN , MOUSSA , GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN , de LARAMBERGUE , SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD , DOUIN , Henri EYRAUD , DEJARDIN, VIRET

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOLDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Jean	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOLDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique

MM. GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS DE CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
FRAISSE	Mathématiques
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie.

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S. P. C. N.
UZAN	Physique S. P. C. N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologie

Maitres de conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
PICARD Claude	Mathématiques
SCHMITT	Physique M. P. C.
DEMARCO	Géologie générale

Maitre de conférence adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire principal Honoraire

M. ROUX

A M A M E R E
A M O N P E R E .

A M A F E M M E

Je tiens à exprimer ici toute ma gratitude à Monsieur le Professeur G. MESNARD , Directeur du Laboratoire d'Electronique et de Physique du Solide , qui m'a guidé et aidé tout au long de ce travail .

Je remercie Monsieur le Professeur R. GRANDMONTAGNE et Monsieur le Professeur R. UZAN d'avoir accepté de faire partie du jury .

Mes remerciements à Monsieur A. DOLCE , Chef de travaux , et mes camarades du Laboratoire pour leurs nombreux conseils et remarques pertinentes .

DETERMINATION DES FONCTIONS D'ONDE ET DES NIVEAUX
D'ENERGIE ELECTRONIQUES DANS DES MODELES DE SOLIDES
DESORDONNES AU MOYEN D'UN CALCULATEUR ANALOGIQUE

TABLE DES MATIERES

	Pages
Introduction	
Chapitre premier : LE CALCUL ANALOGIQUE	
Partie I - Principe et Machine utilisée.....	5
--- II - Circuit de Calcul traduisant l'equation de Schrödinger.....	13
--- III - Génération de la fonction énergie potentielle.....	17
--- IV - L'AUTOMATISME.....	24
Chapitre second : LES MODELES ORDONNES	
Travaux antérieurs	33
Partie I - Nature des solutions de l'équation de Schrödinger à une dimension, à potentiel périodique (théorie).....	35
Partie II - Résolution analogique et résultats concernant les modèles monoatomiques;:::.....	39
Partie III - Les modèles périodiques binaires	61
Chapitre troisième : LES ALLIAGES BINAIRES ALEATOIRES	
Introduction et travaux antérieurs	67
Partie I - Les chaines binaires aléatoires indéfinies	
1. Choix de la fonction énergie potentielle	71
2. Les modèles "semi-infinis".....	72
3. Etude des modèles aléatoires "infinis" (1° méthode)	87
Partie II - Les chaines binaires aléatoires "finies"	
1. Méthode du "dénombrement des nœuds".....	98
2. Densité d'états	99
3. Modèle aléatoire à Six atomes	104
4. Modèle " Complémentaire "	
Partie III - Constitution des bandes d'énergie au cours de la formation d'un alliage binaire aléatoire :	
1. Etude de la séquence S_1 , "Courbes de niveaux "	143
2. Etude de la séquence S_2 , "complémentaire"	159
CONCLUSIONS GENERALES ET DISCUSSIONS	169

INTRODUCTION

Le grand intérêt technologique porté aux propriétés des solides et notamment des semi-conducteurs a vivement stimulé la recherche théorique de leur structure électronique. Cet important effort de recherche, orienté sur la PHYSIQUE DES SOLIDES, a permis d'avoir des connaissances plus vastes sur des phénomènes se rapportant à la conduction électronique des cristaux, ainsi que sur les processus liés à l'émission et l'absorption de radiations par la matière.

Pour rendre compte de la structure électronique des solides, la MECANIQUE QUANTIQUE conduit à la résolution d'une équation de SCHRODINGER pour chacun des électrons présent dans la matière. Mais l'expression de l'énergie potentielle d'un électron est d'une telle complexité, qu'il s'avère impossible de résoudre le problème sans certaines approximations fondamentales. Bien souvent on est réduit à considérer des solides simplifiés ou "modèles. Malgré leur caractère simpliste, ceux-ci ont permis de mettre en évidence certaines propriétés caractéristiques; on peut citer dans cet ordre d'idées le "modèle de KRONIG et PENNEY".

D'autre part, les CALCULATEURS ELECTRONIQUES, qu'ils soient de type "DIGITAL" ou "ANALOGIQUE", n'ont cessé d'améliorer leur vitesse, capacité et précision de calcul, permettant d'aborder des problèmes dont les résolutions s'avèraient fort laborieuses, quand elles n'étaient pas impossibles. On peut en tirer parti pour la résolution des problèmes indiqués ci-dessus.

Le présent travail a précisément pour objet la détermination de Fonctions d'ondes et de Niveaux d'énergie Electronique associés à différents modèles à une dimension : mono- ou diatomiques et alliages binaires ordonnés ou aléatoires.

Ces études ont été faites à l'aide d'un Calculateur Analogique du type à courant continu ; auquel nous avons adapté divers dispositifs électroniques permettant d'automatiser les résolutions et le recueil des informations .

Chapitre

Premier

LE CALCUL ANALOGIQUE

Partie I - PRINCIPE ET MACHINE UTILISEE

Partie II - CIRCUIT DE CALCUL TRADUISANT
L'EQUATION DE SCHRODINGER

Partie III - LA GENERATION DE LA FONCTION
ENERGIE POTENTIELLE

Partie IV - L'AUTOMATISME DE RESOLUTION
ET DE RECUEIL D'INFORMATION

PARTIE I :

LE CALCUL ANALOGIQUE

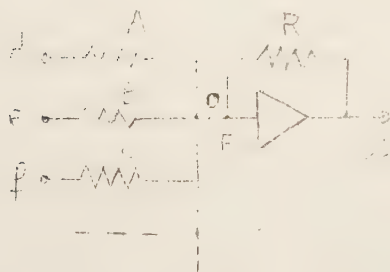
Le CALCUL PHYSIQUE ou ANALOGIQUE est basé sur la réalisation et l'interconnection d'un ensemble d'organes mécaniques, électriques, électroniques ou rhéoélectriques dont l'évolution est régie par des équations de formes mathématiques équivalentes à celles qui correspondent au problème à résoudre. En particulier le calcul analogique à l'aide d'une machine à courants continus, consiste à réaliser un circuit électrique tel que les tensions prises par rapport à la masse, en des points déterminés, soient proportionnelles aux inconnues d'un certain problème physique. Une telle machine est bien adaptée à la résolution de systèmes d'équations différentielles, à coefficients constants ou non-linéaires; elle se prête bien aussi à la "Simulation".

I. PRINCIPE DU CALCUL ANALOGIQUE PAR COURANT CONTINU

Le Calculateur Analogique travaille sur des informations "continues" ou "grandeurs", ceci le différencie du Calculateur Arithmétique ou "Digital" qui travaille sur des informations discrètes ou "chiffres". Entre les différentes grandeurs, il effectue des opérations telle que la Sommation Algébrique, (avec le changement de signe comme cas particulier), l'Intégration et la Multiplication par une constante, au moyen d'Opérateurs Elémentaires". Ces opérations font partie du calcul dit "linéaire". Par contre la multiplication est une opération fondamentale du calcul "non-linéaire". D'autre part il est possible de réaliser des opérations moins élémentaires avec des montages dits "opérateurs composés". Enfin il existe différents dispositifs annexes au calculateur, qui permettent d'engendrer diverses fonctions continues: les Suiveurs de Courbes potentiométriques, les générateurs de fonctions à diodes. Les informations fournies par la machine sous forme de signaux de tension peuvent être alternativement lues sur un voltmètre ou transcrites sur un enregistreur potentiométrique.

II. OPERATEURS ELEMENTAIRES

1) SOMMATEUR :



Un amplificateur de gain G , représenté par un triangle dont la pointe indique la sortie, shunté par une résistance R , reçoit à son entrée, à travers un ensemble de résistances A, B, C , des signaux provenant de sources de tensions d, e, f ;

On recueille ainsi à la sortie de l'amplificateur une "tension de sortie s ".

Soit E la tension au point O d'entrée de l'amplificateur. Celui-ci, par définition du gain donne:

$$s = GE$$

Le gain étant très élevé et s devant garder une valeur limitée, l'approximation fondamentale du calcul analogique consiste à admettre que E est pratiquement nul.

La "loi des noeuds" appliquée au point O conduit alors à la relation

$$d/A + e/B + f/C + s/R = 0$$

Dans les cas particuliers où $A = B = C = R$,

$$s = -(d + e + f)$$

ce dispositif est donc, au signe près, un sommateur de tensions. Il comporte comme cas particulier le "Changeur de Signe", obtenu lorsqu'une seule résistance R intervient à l'entrée, avec une tension d'entrée e ,

On obtient alors:

$$s = -e$$

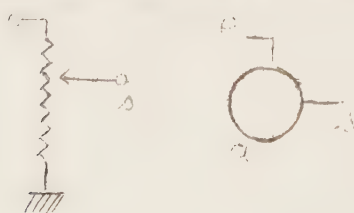
Une combinaison de sommateurs et de changeurs de signes disposés en série permet d'obtenir des sommes algébriques d'expressions monomes.

2) POTENTIOMETRE

Le potentiomètre à curseur permet de multiplier une tension d'entrée e , par un facteur, a , compris entre 0 et 1.

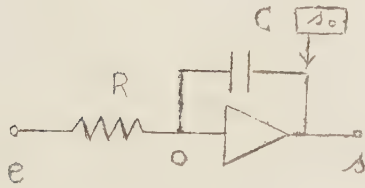
On obtient à la sortie:

$$s = ae.$$



On représente un potentiomètre par un cercle, selon la figure, qui précise l'entrée et la sortie.

3) INTEGRATEUR



Il suffit de monter une résistance R en série avec un amplificateur "shunté" par une capacité C , pour obtenir à la sortie s , une expression mettant en jeu l'intégrale par rapport au temps de la tension e d'entrée.

La loi des noeuds donne en effet au point O :

$$e/R + C \, ds/dt = 0$$

$s = -1/RC \cdot \int_0^t e \, dt + s_0$ (s_0 valeur initiale appliquée à la sortie s).

En montant le même dispositif, mais en inversant entrée et sortie on obtiendrait en différenciant

$$de/dt = - (1/RC) \cdot s$$

La constante de temps RC est souvent prise égale à la seconde. En permutant ainsi les éléments R et C de l'intégrateur on constitue un circuit "dérivateur"

$$s = - CR \frac{de}{dt}$$

Il est généralement peu utilisé, pour des raisons d'instabilité.

REMARQUES

a) AU SUJET DE LA VARIABLE TEMPS.

Cette variable s s'est introduite dans les intégrateurs, en raison des relations symboliques

$$Q = CV$$

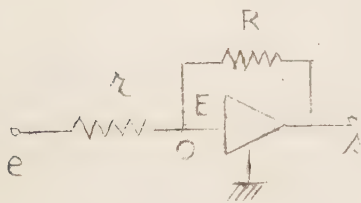
$$dQ = - I dt = - E/R dt = C dV$$

Dans le cas de phénomènes ne faisant pas intervenir directement le temps, celui-ci pourra représenter une autre grandeur, une longueur par exemple, comme pour le problème étudié plus loin.

b) AU SUJET DES SELFS.

Les selfs pourraient être utilisées dans les opérations élémentaires au même titre que les capacités; elles ne le sont pas en fait, en raison de la difficulté technique d'obtention de selfs suffisantes dépourvues de résistance et de capacité.

c) SUR LES AMPLIFICATEURS.



Dans la relation $s = GE$ le fait de négliger E , revient à dire que la tension de sortie s est fournie par l'amplificateur lui-même, par l'intermédiaire de l'émission électronique des cathodes des tubes entrant dans sa constitution.

Cette provenance de la tension s l'assujettit à une limite, en tension et en puissance, en raison de la saturation des tubes.

d) SUR LES COEFFICIENTS CONSTANTS INTERVENANT DANS UNE EQUATION

Lorsque ces coefficients sont appliqués aux variables à l'aide de potentiomètres, ils doivent être inférieurs à l'unité.

D'autre part, les potentiomètres intervenant dans un bouclage (c'est-à-dire en dérivation sur un amplificateur) doivent avoir des coefficients supérieurs à 0,1.

Ces conditions peuvent nécessiter des changements de variable conduisant à de nouvelles équations où elles sont respectées. On peut dans certains cas, éviter ces changements de variable, en jouant sur les constantes de temps des intégrateurs ou sur les résistances des sommateurs et changeurs de signe.

III. MACHINE UTILISEE

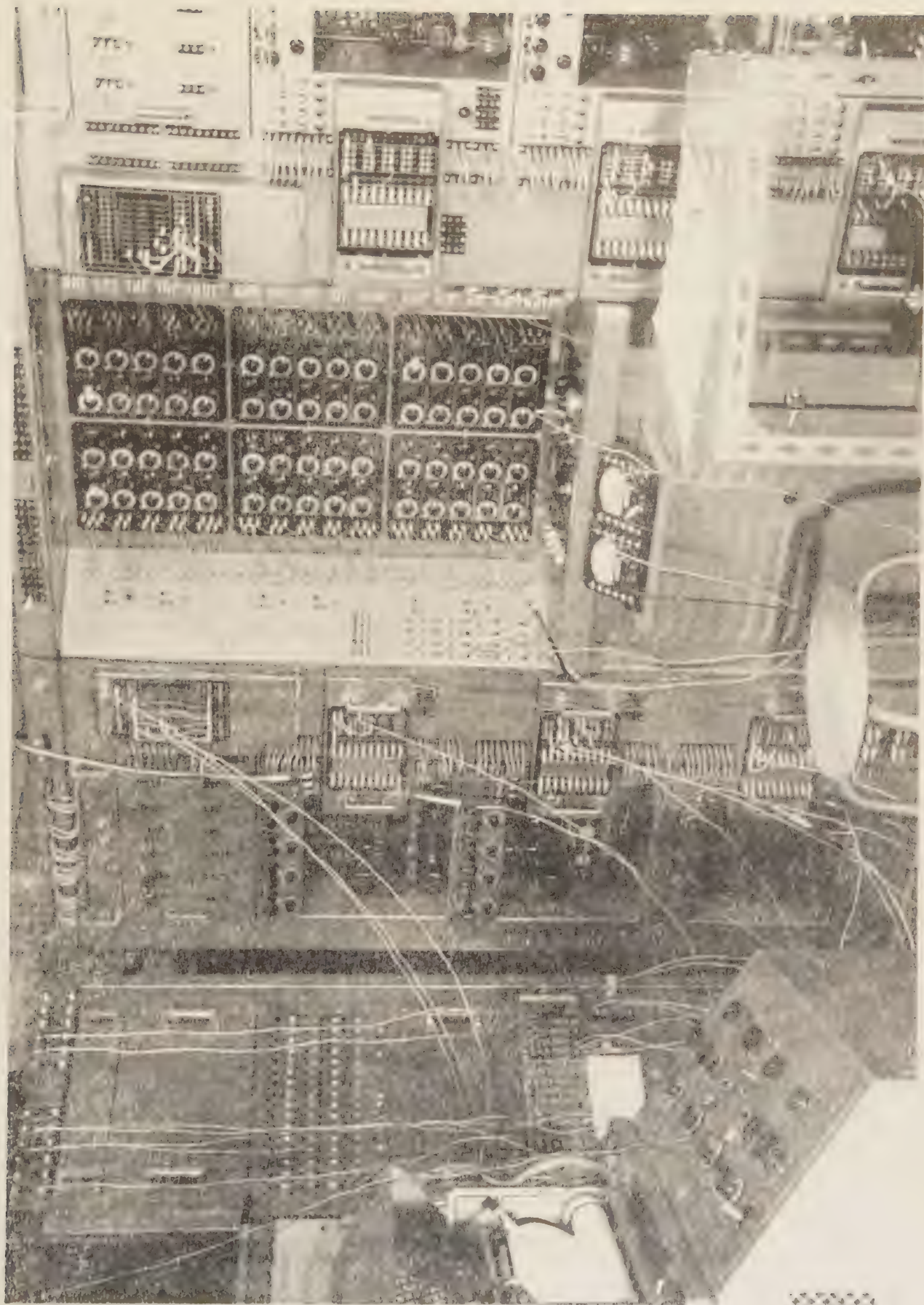
Il s'agit du calculateur à courants continus de la Société d'Electronique et d'Automatisme; OME P2

Le calculateur comporte deux meubles: le calculateur proprement dit et l'armoire d'alimentation.

L'équipement fonctionnel du calculateur est le suivant:

- 24 amplificateurs fonctionnels banalisés (6 tiroirs)
- 60 potentiomètres banalisés (6 platines)
- 24 potentiomètres affectés aux amplificateurs.

La tension de référence V_0 est de $^{+} - 100$ Volts.



LE PUPITRE DE COMMANDE

Il renferme les éléments de mise en route du calculateur , les organes de mesure et de contrôle , les organes de mise en route des problèmes(voyants et sélecteurs) .

a) Il comporte un appareil de mesure, voltmètre, dont l'une des bornes est reliée à la masse, l'autre , reliée en des points déterminés du circuit de calcul, permet de mesurer les tensions en ces points. Cet appareil à zéro central , a deux sensibilités : ± 100 Volts, cette dernière est obtenue en appuyant sur un bouton poussoir.

b) L'AFFICHAGE DES TENSIONS : Afficher c'est comparer deux tensions.

L'élément de comparaison est un "POTENTIOMETRE HELICOIDAL" à 10 tours , comportant 1000 divisions . Le comparateur est un microampèremètre à zéro central . La précision de lecture , par la méthode de zéro, est de $1/1000$.

c) LE REPARTITEUR DE COMMANDE FONCTIONNELLE :

L'état des amplificateurs est commandé par deux commutateurs

1) L'un a deux positions: "TEST-CALCUL"

La première position est utilisée pour vérifier le bon fonctionnement des amplificateurs, la deuxième permet la résolution du problème.

2) Le deuxième commutateur a quatre positions : " REPOS - VALEURS INITIALES (V.I.) - MEMOIRE - RESOLUTION "

- En position REPOS les tensions de sortie des amplificateurs sont nulles .

- En position V. I. on établit les conditions initiales à la sortie des amplificateurs intégrateurs .

- En position RESOLUTION la tension de sortie des amplificateurs évolue en fonction du schéma de calcul appliqué .

- En position MEMOIRE la tension de sortie de chaque amplificateur se stabilise à la valeur obtenue à l'instant précis où l'on passe de "Résolution" à "Mémoire" . Le retour à la position "Résolution" permet la poursuite du calcul .

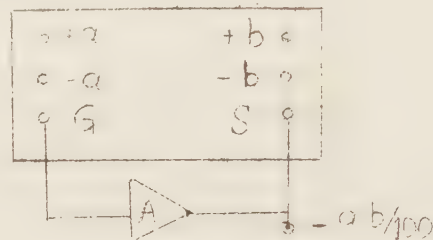
L'ensemble de ces deux commutateurs est appelé "COMMANDE FONCTIONNELLE" .

IV . LE MULTIPLIEUR.

On utilise , pour effectuer la multiplication de 2 variables a et b la relation:

$$1/4 [(a + b)^2 - (a - b)^2] = ab,$$

en effectuant l'élévation au carré au moyen de traducteurs de fonction qui engendrent des paraboles par des segments de droites égaux. Ce multiplieur, à diodes, est monté sur un bâti séparé. Il comporte six bornes : quatre d'entrée des tensions +a, -a, +b, -b, la borne G est connectée à l'entrée d'un amplificateur A à la sortie S duquel apparait la tension - ab/100.



V . ENREGISTREURS

1°) L'ENREGISTREUR S.E.A. type 6 E.S.M. 5:

Cet appareil de haute précision permet la représentation graphique de la variation corrélative de deux grandeurs par enregistrement de la courbe correspondante, $y = f(x)$, tracée en coordonnées cartésiennes.

Pour exécuter cette opération, un tambour fait défiler la feuille d'enregistrement devant un stylé se déplaçant parallèlement aux génératrices du tambour. La rotation du tambour et le déplacement du stylé sont asservis respectivement aux variations des grandeurs x et y.

La rotation du tambour "x" peut être commandée de deux manières différentes:

- en "asservissement de position" où x représente une variable quelconque positive où négative.
- en "asservissement de vitesse" où x représente le temps.

La variable y peut avoir des valeurs quelconques positives où négatives.

Inversement, on pourra lire les valeurs de y avec un "SUIVEUR OPTIQUE", les valeurs de x croissant régulièrement, grâce à l'entraînement du tambour à vitesse constante.

2°) Le deuxième enregistreur utilisé est un "SUIVEUR DE SPOT" "PHOTODYNE" (SEFRAM), associé à un galvanomètre.

PARTIE II :

CIRCUIT DE CALCUL ANALOGIQUE
REPRESENTANT L'EQUATION DE SCHRODINGER A UNE
DIMENSION INDEPENDANTE DU TEMPS

Du point de vue mathématique, l'équation de Schrödinger à une dimension indépendante du temps, que nous allons devoir résoudre, est une équation différentielle linéaire du second ordre du type STURM-LIOUVILLE; nous l'écrivons:

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (I)$$

Dans cette équation : $2m/\hbar^2$ représente une constante, $V(x)$ une fonction donnée par avance caractérisant le "modèle" choisi, et E le paramètre suivant les valeurs duquel nous étudierons les différentes solutions $\psi(x)$.

Sur la machine nous simulerons la variable x par le temps " t ". Les fonctions $\psi(x)$ et $V(x)$ seront ainsi traduites respectivement par des tensions $T(t)$ et $V_M(t)$ variables au cours du temps; le paramètre E par une tension E_M constante (au cours d'une résolution). La constante $2m/\hbar^2$ sera représentée par un affichage potentiométrique " a ".

L'équation analogue de l'équation (I) est ainsi:

$$\frac{d^2 T(t)}{dt^2} + a [E_M - V_M(t)] \cdot T(t) = 0 \quad (2)$$

Le schéma de calcul analogique qui la réalise est présenté sur la figure (I, II). Dans la suite, nous désignerons les différentes tensions T , T' , T'' , V_M et E_M par leur signification dans l'équation de Schrödinger(I).

Il est bon de remarquer dès maintenant que, suivant le système d'unités dans lequel les grandeurs physiques sont exprimées, leurs analogues peuvent avoir des valeurs prohibitives (comme par exemple conduire à un affichage potentiométrique supérieur à 1). Nous aurons toujours la ressource de faire un changement de variable ou de fonction convenable, les constantes de temps des intégrateurs permettant d'achever la mise en équation du problème. ($R_1 C_1 = \tau_1$ pour le premier, $R_2 C_2 = \tau_2$ pour le second).

Comme le montre la figure (1, II) le circuit de calcul fait intervenir deux intégrateurs (1 et 2) qui permettent d'obtenir $\psi(x)$ à partir de $\psi''(x)$. Avec les deux circuits qui engendrent E et V(x) respectivement (nous les précisons plus loin) on réalise la fonction $[E - V(x)]$ au moyen du sommateur 5. Les deux changeurs de signe 3 et 6 permettent d'obtenir respectivement les opposées des fonctions ψ et $(E-V)$ nécessaires pour obtenir, à la sortie du Multiplieur, la fonction produit $(V-E) \cdot \psi$; celle-ci est alors multipliée par la constante $2m/h^2$ (potentiomètre 1A) et égalee à ψ'' . La boucle de calcul se ferme en réalisant l'égalité $\psi'' = 2m/h^2 (V-E) \psi$, qui est bien l'égalité désirée.

PARTIE III.

LA GENERATION DE LA FONCTION ENERGIE POTENTIELLE V (x) .

I) CAS D'UNE FONCTION V(x) PERIODIQUE

Dans l'étude des modèles périodiques la fonction Energie Potentielle choisie est représentée par une suite de puits de potentiel rectangulaires. Il nous faut donc réaliser un dispositif susceptible d'engendrer une suite de signaux électriques rectangulaires. Un montage de type "MULTIVIBRATEUR" peut remplir cette condition.

Le premier montage que nous avons retenu ne fait appel, pratiquement, qu'à des éléments fonctionnels internes au calculateur. Il est représenté sur la figure (2, II). Ce dispositif comprend: un intégrateur (7), un sommateur (8) et un "COMPARATEUR". Ce dernier nécessite l'emploi du seul élément étranger au calculateur: une double diode. Les résistances sont choisies de façon que les valeurs de R_1 , R_2 et R_3 soient plus faibles que celles de R_0 , et que d'autre part R_1 et R_2 soient toujours supérieures à R_3 . Les deux résistances variables, R_1 et R_2 permettent de choisir les dimensions des créneaux de tension. Ce montage est d'un emploi très commode par sa réalisation et son fonctionnement; cependant on peut lui reprocher un certain manque de souplesse du fait que la variation des résistances R_1 et R_2 modifie à la fois la hauteur et la largeur des créneaux. La période de cette fonction est fixée par le choix de la constante de temps RC de l'intégrateur 7.

Le deuxième procédé de génération de cette fonction V(x) périodique est inclus, comme cas particulier, dans celui que nous allons voir d'une séquence binaire désordonnée de créneaux ceux-ci ont même largeur mais il diffèrent par leur profondeur. Ce procédé permet comme autre cas particulier d'engendrer une suite binaire périodique de créneaux.

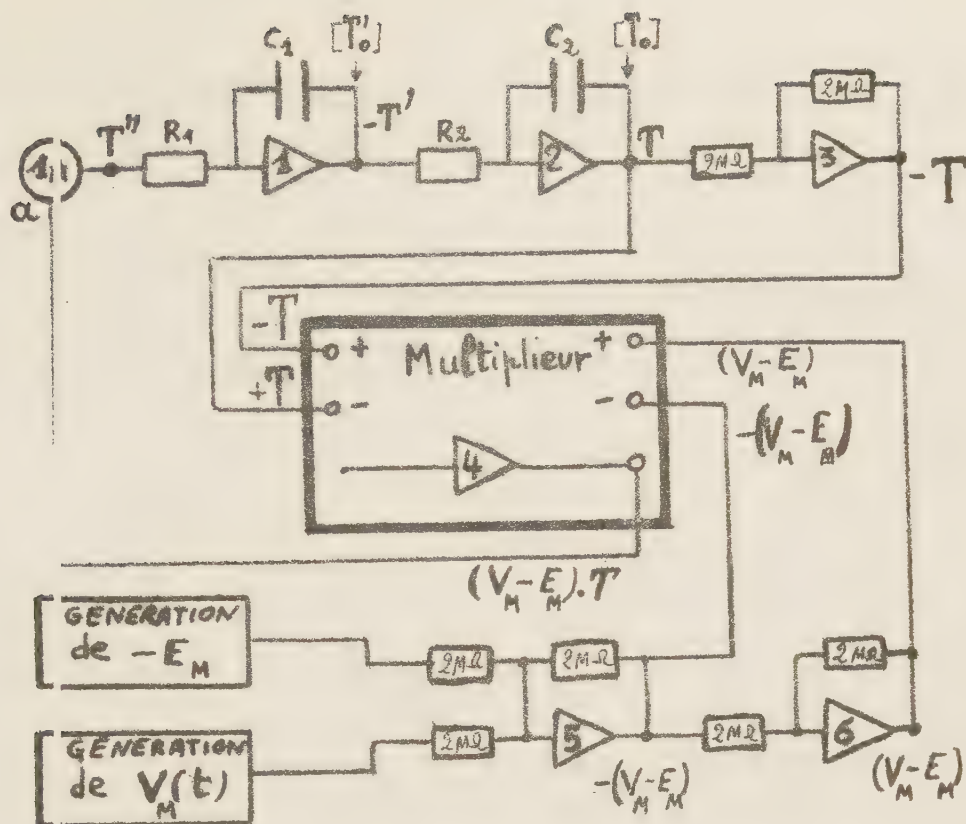


Fig 1, II : Circuit de calcul analogique théorique représentant l'équation de Schrödinger

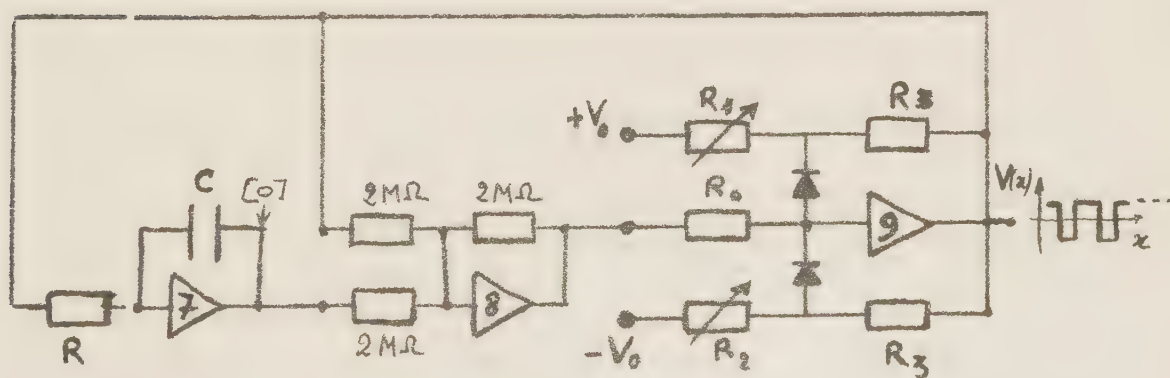


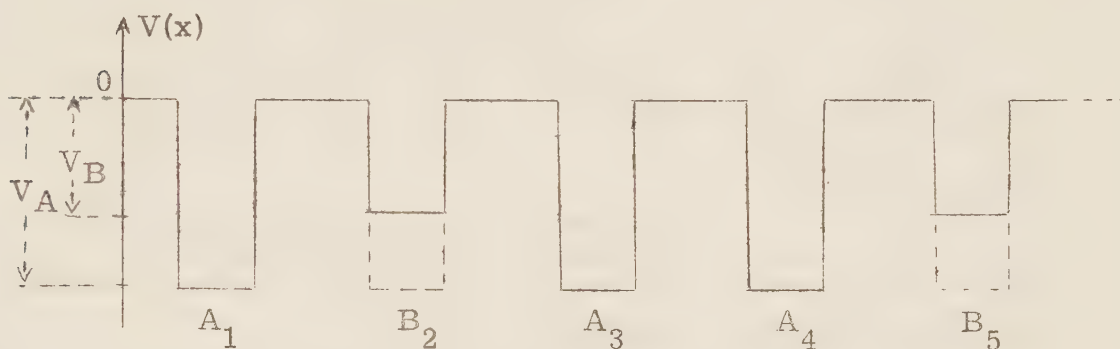
Fig. 2, II : Multivibrateur : générateur de la fonction énergie potentielle $V(x)$ périodique.

II. CIRCUIT DE GENERATION D'UNE SEQUENCE BINAIRE ALEATOIRE DE CRENAUX RECTANGULAIRES

1° - PRINCIPE :

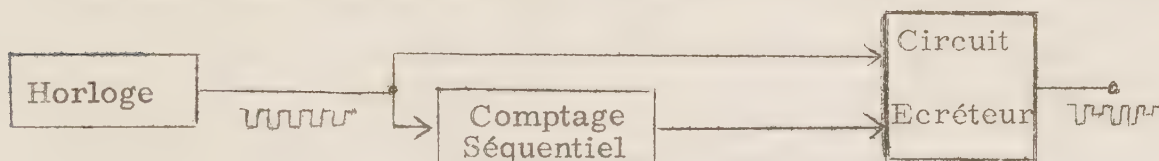
Considérons les deux catégories de créneaux rectangulaires A et B et proposons-nous de traduire la fonction $V(x)$ constituée par la suite binaire aléatoire suivante :

$$A_1 \ B_2 \ A_3 \ A_4 \ B_5 \ \dots$$



Pour obtenir une telle séquence il suffit de considérer un dispositif électronique qui **écrête** certains créneaux de la suite (A) (de hauteur V_A) pure, à un niveau de tension V_B ($|V_B| < |V_A|$). Sur l'exemple choisi il faut donc écrêter les créneaux A_2 et A_5 de la suite $A_1 \ A_2 \ A_3 \ A_4 \ A_5$.

Les signaux rectangulaires de tension A, issus d'un circuit "multivibrateur" sont introduits dans un compteur binaire simple, à n bascules binaires, ses $2n$ sorties sont reliées aux entrées d'un "conditionneur"; les sorties de ce dernier fournissent les 2^n "bits". Il suffit alors de faire la "somme logique" de certaines de ses sorties, grâce à un circuit "Ou" logique à la sortie duquel on place un relais dont le contact commande l'écrêtage séquentiel des puits rectangulaires périodiques originaux.



2° DISPOSITIFS DE COMPTAGE SEQUENTIEL .

Le "Multivibrateur" ou "Horloge" délivrant les signaux rectangulaires est réalisé à partir d'un "Doseur Cyclique" (du type 230-25 CROUZET). La durée d'un cycle est de deux secondes .

Le cycle se répète automatiquement tant que le moteur du dispositif est alimenté. On dispose d'un contact inverseur (repos-travail). Un bouton permet de régler la durée de fermeture d'un contact (ou d'ouverture pour l'autre) dans les limites de 3 à 97% du cycle. Un contact supplémentaire permet de prendre un "top" (5/100 de la durée du cycle) à la fin de chaque cycle écoulé.

Si l'on s'arrange pour avoir, pendant un cycle, une fois le contact avec une tension bV_0 et une fois avec la tension zéro (masse fonctionnelle), on obtient dans chaque cycle une "marche" de tension; la répétition des cycles engendre une suite périodique de signaux rectangulaires dont on peut régler les dimensions (hauteur en jouant sur bV_0 et largeur en réglant la durée de fermeture d'un contact).

REMARQUE:

Si l'on veut simplement une fonction périodique $V(x)$ à une catégorie de puits ce montage suffit.

a) LE COMPTEUR BINAIRE:

Il est formé de "bascules binaires" ou "bistables" à transistors. Nous l'avons construit suivant le schéma de principe de la figure (3, II).

Un quelconque des ces bistables comprend deux transistors de type "PNP"; les émetteurs sont portés à un potentiel de - 4 V, deux diviseurs potentiométriques permettent de fixer les potentiels des collecteurs et des bases en l'absence d'impulsion de commande. La polarisation totale est de - 16 V. Les bascules binaires sont connectées en cascade: c'est-à-dire qu'une des deux sorties S_{i1} et S_{i2} de la i^o bascule est reliée à l'entrée E_{i+1} de la suivante.

Au lieu d'attaquer directement le premier bistable avec les signaux d'horloge, nous avons interposé une "bascule de Schmitt". Celle-ci dérive d'une bascule binaire par substitution d'un couplage d'émetteurs à l'un des couplages continus collecteur-base; elle permet d'obtenir des signaux de meilleure qualité (nécessaire si on veut leur faire subir d'autres opérations). Enfin un dispositif de "remise à zéro" RZ a été prévu, afin d'avoir toutes les bascules dans le même état au début de chaque opération de comptage.

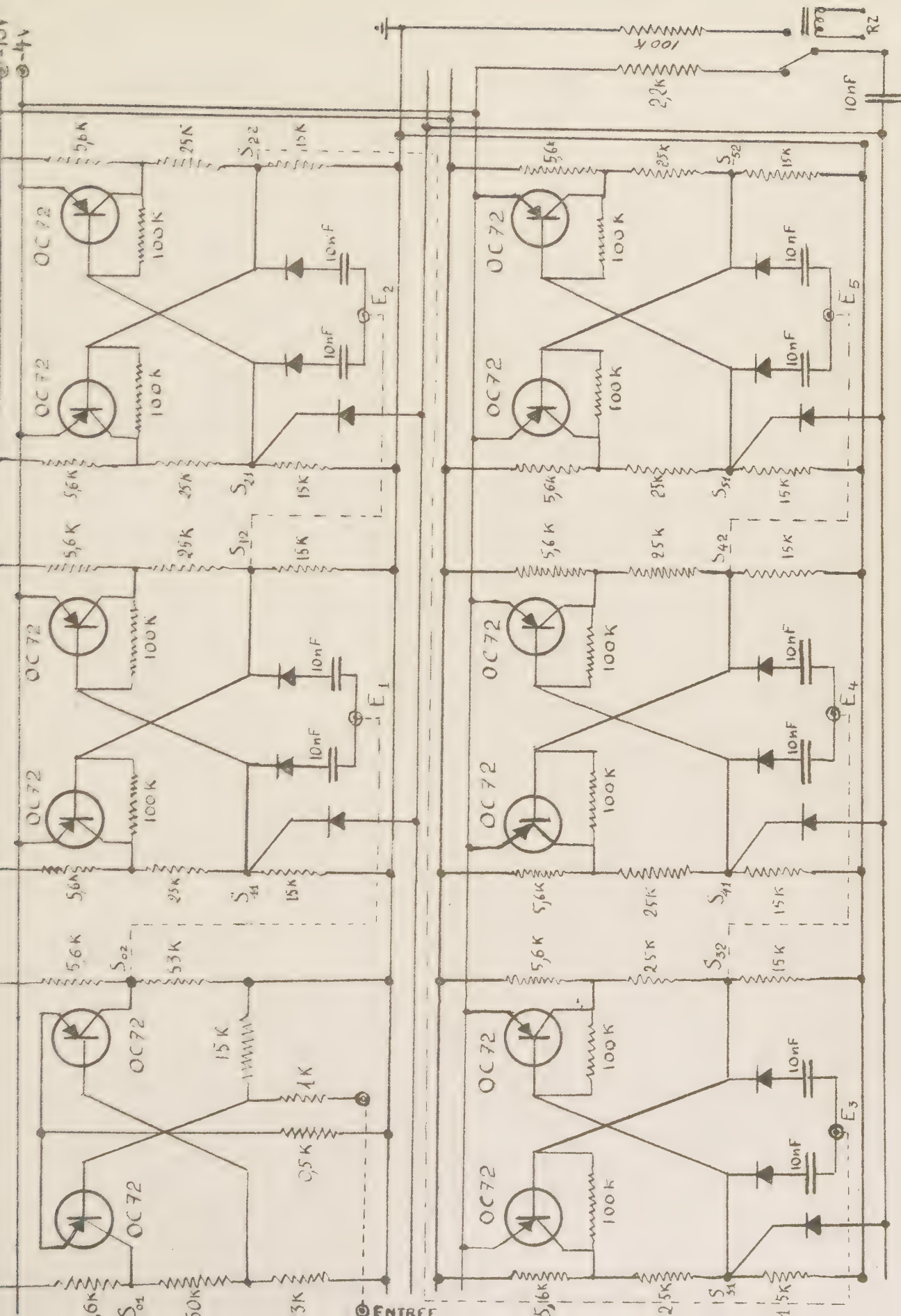


Fig 3. II - COMPTEUR BINAIRE TRANSISTORISÉ.

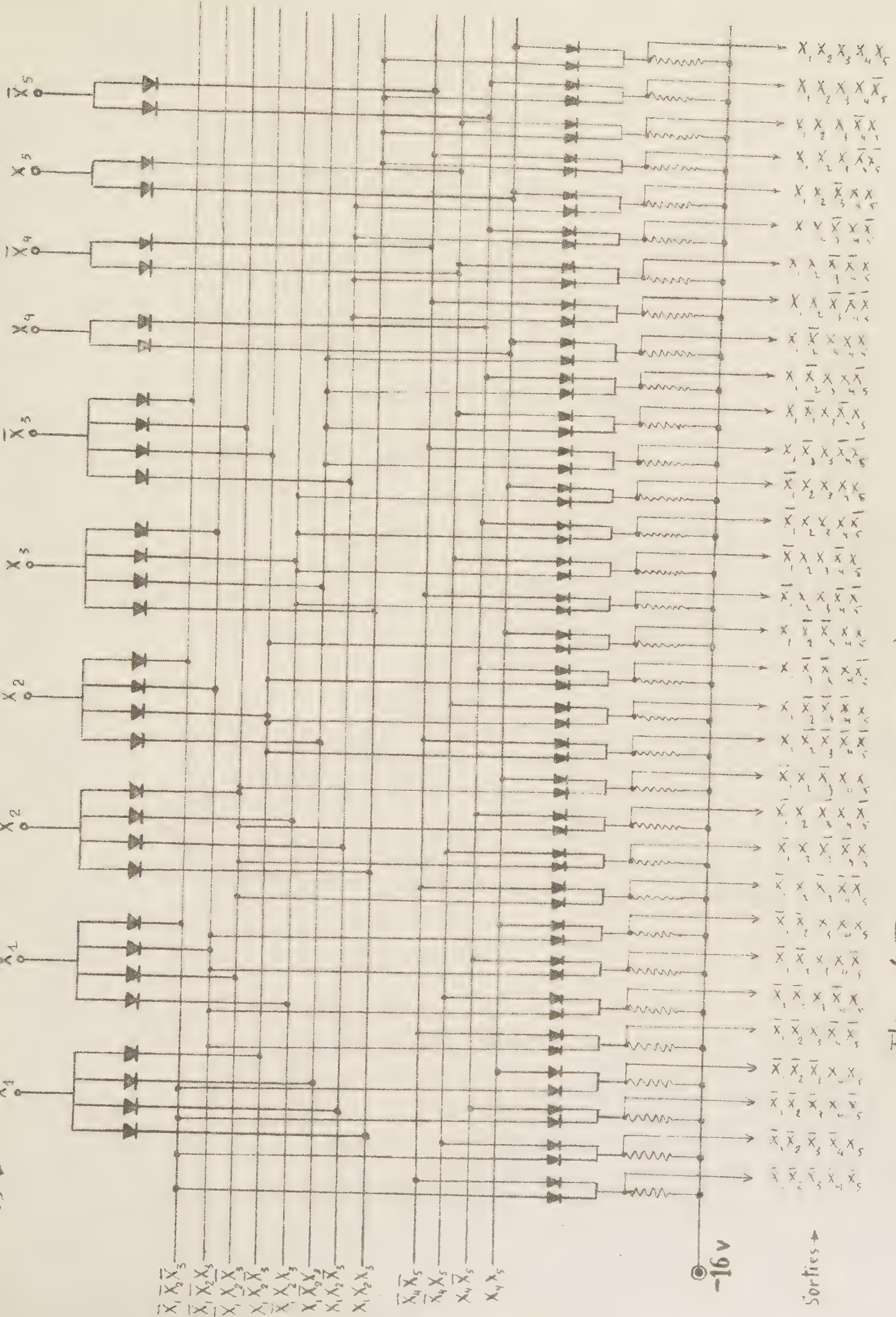
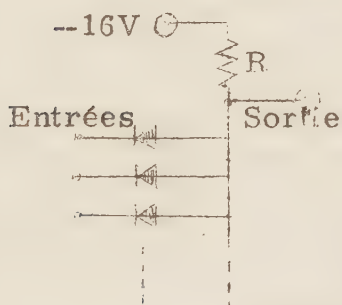


Fig: 4,II - .CONDITIONNEUR À DIODES. (Montage Losange)
a 32 SORTIES. (Schéma de principe)

b) LE CONDITIONNEUR A DIODES

A partir des 2^n ($n=5$, fig. 4, II) sorties des bistables, un "conditionneur" répartit celles-ci de manière à obtenir les 2^n (32 pour $n = 5$) "digits" binaires possibles. Nous avons réalisé cet appareil suivant le montage "losange"; celui-ci est en effet plus économique, quant au nombre de diodes requises, que le montage "matriciel" ou le montage "pyramide"; pour $n = 5$, il nécessite l'emploi de 96 diodes.

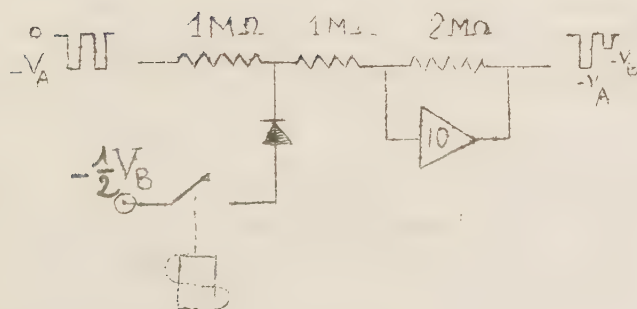
c) LE CIRCUIT "OU" LOGIQUE



Ce montage permet d'avoir un signal à la sortie chaque fois qu'il en apparaît un sur l'une des entrées. Nous l'avons réalisé au moyen de diodes à cristal (comme le précédent). On sélectionne les sorties du conditionneur par un simple jeu de cavaliers.

Si la séquence à reproduire $A_1 B_2 A_3 A_4 B_5 \dots$ contient N_A créneaux A et N_B créneaux B ($N_B = 32 - N_A$), on est simplement amené à sélectionner, aux sorties du conditionneur, les digits binaires qui ont pour correspondants dans le système décimal, les numéros d'ordre des créneaux B dans la séquence. Il suffit d'envoyer ces signaux de tension de sortie, sur une bobine de relais, dont le contact ferme le circuit écreteur, pour que se réalise la substitution des créneaux B aux créneaux A de la séquence primitivement pure.

d) LE CIRCUIT ECRETEUR



Les signaux rectangulaires (négatifs) de hauteurs V_A issus du multivibrateur sont écrétés à une hauteur V_B dès que la fermeture séquentielle du contact permet à la diode de jouer son rôle.

La suite binaire des créneaux apparaît à la sortie de cet opérateur fonctionnel composé IO.

PARTIE IV :

A U T O M A T I S M E

DE RESOLUTION ET DE RECUEIL D'INFORMATION

Dans la recherche des solutions propres et des valeurs propres associées à différentes fonctions énergie potentielle, il est possible de procéder à une résolution automatique de l'équation de SCHRODINGER considérée. L'automatisme permet également de recueillir diverses informations à partir de certaines propriétés caractéristiques des solutions du problème étudié ; bornons-nous, pour l'instant, à en signaler une :

Pour un électron se déplaçant dans un potentiel $V(x)$ périodique, on démontre (réf. L. 6) que son énergie ne peut prendre que des valeurs appartenant à des zones bien déterminées : on divise l'énergie E en "bandes permises" et "bandes interdites". Ces bandes se repèrent aisément, dans le cas où la variable x est définie dans tout l'intervalle $(-\infty, +\infty)$, par l'étude du comportement de la fonction d'onde associée à un électron d'énergie E . Cette valeur est permise si la fonction correspondante garde une amplitude finie quelque soit x ; elle est interdite dans le cas contraire.

1°- DESCRIPTION DES DIFFERENTS ORGANES DE L'AUTOMATISME

Le dispositif d'automatisation complet est présenté sur le schéma de la figure (1, IV). Il est divisé en quatre zones :

a)- Zone I : Elle contient le cerveau de l'automatisme ; il est constitué par un "Combinateur à cycle constant" (type 221 - Crouzet). C'est un dispositif rotatif à cames, actionné par un moteur synchrone (Sapmi - 700) qui établit ou coupe divers contacts à des instants bien déterminés, pendant la durée T d'un cycle (contacts Repos réglables de 1 à 50 % du cycle de soixantes secondes, contacts Travail de 50 à 99 %). Lorsque son micromoteur est alimenté directement par l'interrupteur de commande, le combinateur répète son cycle tant qu'il reste sous tension.

Parmi les opérations effectuées par le combinateur C_b , il en est une qui permet de commuter la "Commande Fonctionnelle" sur les positions "Repos", "Valeurs Initiales" (V.I.) et "Résolution" par l'intermédiaire de circuits à relais C_f , que nous avons substitués aux commutateurs manuels.

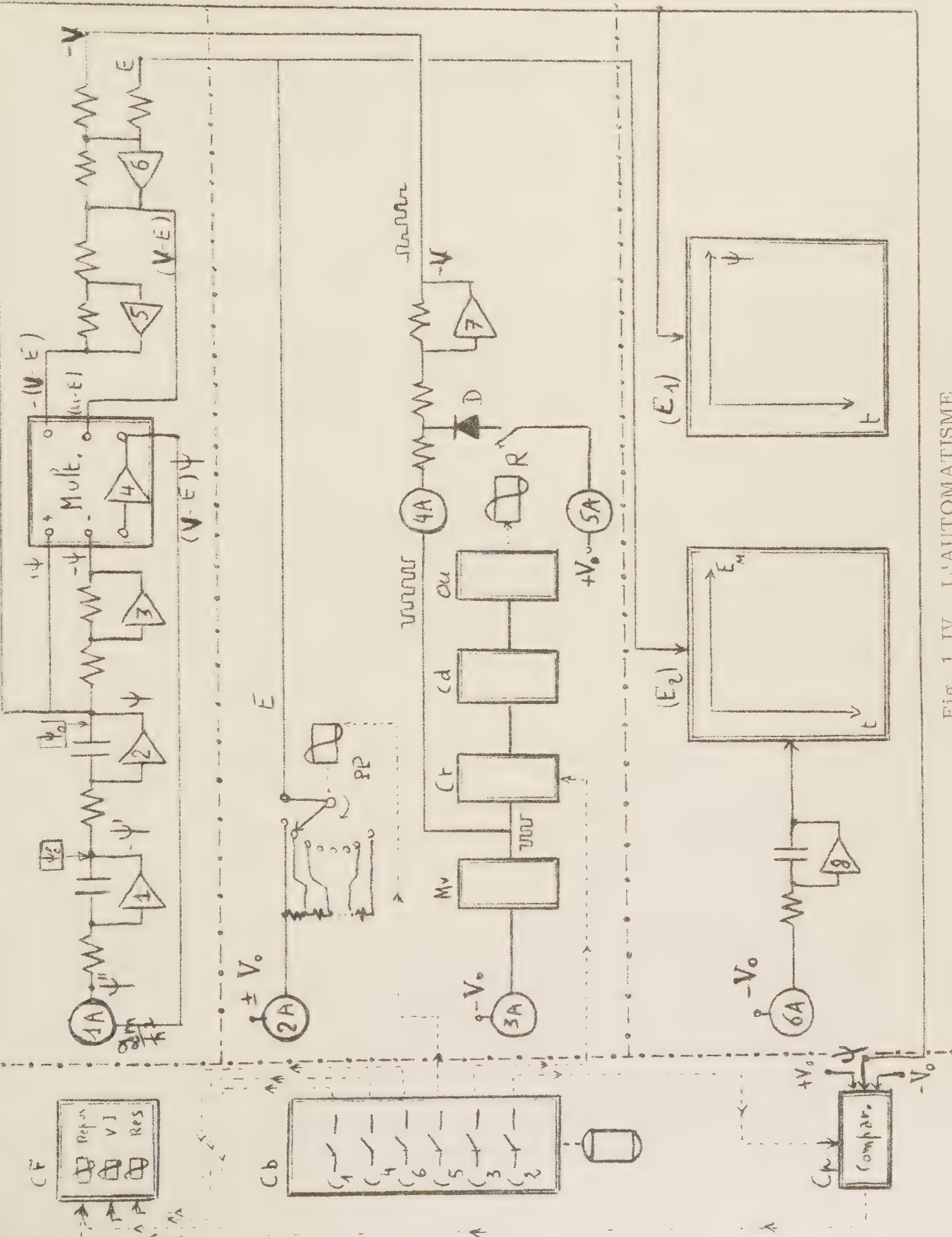


Fig. 1, IV. L'AUTOMATISME

Le "Comparateur" C_p est prévu pour le cas où la tension représentative de la fonction $\psi(x)$ vient à dépasser la valeur $V_0 = \pm 100$ Volts . Il reçoit , outre la valeur de référence V_0 , le signal ψ . Le basculement du comparateur provoque une impulsion électrique qui agit sur la commande fonctionnelle , laquelle passe sur la position "Repos" . L'étude se trouve dès lors suspendue jusqu'à la fin du cycle du combineur .

b)- Zone II : Elle délimite l'ensemble des dispositifs de génération des quantités E et $V(x)$.

Pour rendre automatique l'affichage des valeurs de E avant chaque résolution particulière, nous avons monté un "Diviseur Potentiométrique" à bornes de sortie multiples . Celles-ci sont commutées successivement à des moments convenables, au moyen d'un relais "pas-à-pas" PP , ce dernier étant placé sous la direction du combineur C_b .

Au-dessous du pas-à-pas PP , sur la figure

(1, III) est représenté sous forme schématique l'ensemble du dispositif de comptage séquentiel, décrit précédemment ; le multivibrateur , le compteur binaire , le conditionneur à diodes , le circuit "OU" logique sont respectivement désignés par les symboles : Mv , Ct , Cd , OU . Le potentiomètre $3A$ permet le réglage de la hauteur des créneaux de tension . A la suite du circuit OU est placé un relais R , dont la fermeture du contact provoque l'écrêtage séquentiel des créneaux ; le potentiomètre $5A$ fixe le niveau de tension pour lequel la diode D est "passante" .

c)- Zone III : Elle contient le circuit de calcul proprement dit , lequel comprend deux intégrateurs , deux changeurs de signe , un sommateur et un multiplieur .

A noter que dans le cas où un changement de l'origine des énergies s'avère indispensable , on ajoute une troisième entrée au sommateur 6 , sur laquelle on applique une tension constante .

d)- Zone IV : Dans celle-ci figurent les **deux** enregistreurs potentiométriques . Sur le premier , E_1 , la vitesse de déroulement est constante et l'on enregistre ainsi au cours du temps la fonction ψ recueillie à la sortie de l'amplificateur 2 , qui est reliée à la "voie chariot" .

Sur le deuxième enregistreur , E_2 , qui fonctionne en XY , le déroulement est commandé à la sortie d'un intégrateur dont l'entrée est une tension constante ; comme pour le premier enregistreur , le déroulement est alors linéaire en fonction du temps ; mais ici le tambour de l'enregistreur revient à sa position initiale , lorsque le calculateur est amené au "repos" . On envoie E sur la voie "chariot" .

2 - SUCCESSION DES OPERATIONS DE RESOLUTION

- PREMIER TEMPS -

1) Un cycle de durée T s'achève lorsque le combineur met le calculateur au "repos", grâce au contact C_1 .

2) Le contact C_2 remet le comparateur C_p dans son état initial, au cas où ce dernier aurait basculé au cours du cycle précédent.

3) Le contact C_3 est prévu pour une intervention éventuelle sur le dispositif produisant le signal $V(x)$. Dans le cas particulier précisé plus haut, il remet à zéro le compteur binaire, afin que la fonction $V(x)$ soit toujours identique à elle-même après chaque cycle.

- DEUXIEME TEMPS -

1) Le contact C_4 fait passer la commande fonctionnelle sur la position "valeurs initiales", ce qui permet d'introduire celles-ci.

2) Le contact C_5 provoque l'avance du relais pas-à-pas PP , produisant l'affichage d'une nouvelle valeur de E .

- TROISIEME TEMPS -

1) Le contact C_6 met le calculateur sur la position "Résolution". Celle-ci se fait alors pendant un intervalle de temps τ correspondant à la durée du signal V prévu.

2) Si, avant que ce temps τ soit écoulé, ψ vient à atteindre 100 Volts, le comparateur intervient pour arrêter la résolution en cours.

Ainsi, cycle après cycle, tout le domaine de définition choisi pour E , se trouve exploré.

3 - RECUEIL DES INFORMATIONS

1) Suivant les besoins, nous pouvons introduire sur la voie "chariot" de l'enregistreur E_1 autre chose que la solution $\psi(x)$, recueillie à la sortie de l'intégrateur 2. En particulier on appliquait couramment la somme de deux tensions :

considérons la tension $-\psi$, recueillie à la sortie de l'intégrateur 3, et celle obtenue par différenciation de la tension en créniaux périodique V ; cette tension dV/dt se présente comme une suite périodique d'impulsions triangulaires, ou "pics".

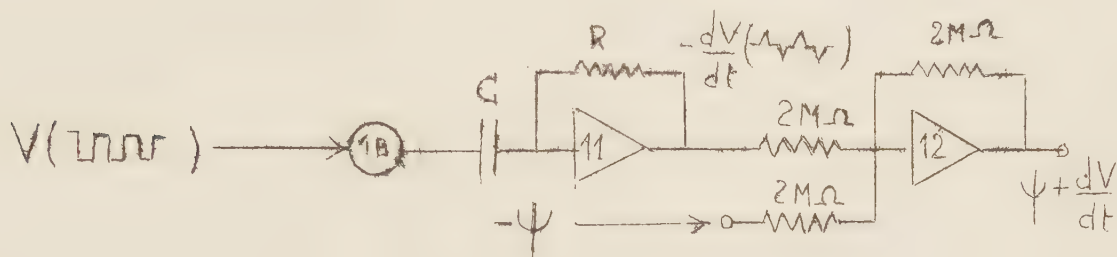


Fig. 2, IV .-

A l'aide de la figure 2, IV, on pouvait enregistrer la somme $\psi + dV/dt$.

Les "pics" étaient choisis de très petites dimensions, afin de ne pas dénaturer la forme de la courbe représentative de ψ , en dehors d'intervalles très peu étendus, ce que permettent le potentiomètre 1B d'une part et la constante de temps CR du "dérivateur" 11, de l'autre (cf. schéma ci-dessus).

Ces impulsions superposées à la courbe ψ permettent de repérer automatiquement les valeurs de $\psi(x)$ aux points d'abscisses $x = rd$, multiples entiers de la période d de $V(x)$. Ces valeurs, on le verra, sont précieuses dans la détermination de la structure des bandes d'énergie associées à une fonction $V(x)$ périodique.

2) Sur le deuxième enregistreur E_2 , comme signalé précédemment, nous recueillons l'énergie E en fonction du temps pour chaque résolution. Le graphe obtenu est ainsi constitué par une série de traits, perpendiculaires à l'axe des énergies, de longueur proportionnelle au temps de résolution pour la valeur de E correspondante. Ce temps sera égal à τ si la tension analogue de ψ est restée inférieure à 100 Volts (en valeur absolue), plus faible dans le cas contraire. La représentation est particulièrement commode pour le repérage des bandes permises et interdites, puisqu'elles se caractérisent par l'amplitude prise par la fonction $\psi(x)$.

CONCLUSION :

L'AUTOMATISME permet ainsi d'étudier complètement les solutions de l'équation, tout en minimisant les erreurs (notamment pour l'affichage) et en gagnant beaucoup de temps.

LES MODELES ORDONNES

INTRODUCTION ET TRAVAUX ANTERIEURS

- Partie I - NATURE DES SOLUTIONS DE L'EQUATION DE
SCHRODINGER A UNE DIMENSION
A POTENTIEL PERIODIQUE
- Partie II - RESOLUTION ANALOGIQUE ET RESULTATS
RELATIFS AUX MODELES MONOATOMIQUES
- Partie III - LES MODELES BINAIRES PERIODIQUES

Pour décrire les propriétés électroniques d'un solide, il faudrait théoriquement connaître l'énergie et la fonction d'onde associée à chaque électron, c'est-à-dire résoudre pour chacun d'eux l'équation de SCHRODINGER.

$$(1) \quad i \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}, t) \right] \Psi(\vec{r}, t),$$

où m est la masse de l'électron et où $\vec{r}$ représente l'ensemble de ses coordonnées de position, $V(\vec{r}, t)$ est l'énergie potentielle due, en général, au champ de force créé par les noyaux atomiques d'une part et par l'ensemble de tous les autres électrons. Cette deuxième action ne peut être connue que sous forme statistique, à cause de l'inexistence de positions précises pour ces électrons. La grande complexité d'expression de la fonction $V(\vec{r}, t)$ nécessite certaines approximations: en particulier on supposera les noyaux (ou ions) fixes sur des noeuds du réseau cristallin, seuls certains électrons étant moins localisés. A partir d'une fonction énergie potentielle indépendante du temps, on se ramène alors à résoudre l'équation de SCHRODINGER obtenue en substituant l'expression $\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \exp(-i E t / \hbar)$

dans l'équation (1) soit:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) ;$$

E est l'énergie totale de l'électron et $\psi(r)$ la fonction d'onde d'espace d'un "état stationnaire" associé. Malgré ces premières simplifications le problème demeure encore très délicat à résoudre. En renonçant à tenir compte en détails des interactions d'un électron particulier avec tous les autres, W. HARTREE (16.) proposa d'introduire un potentiel moyen calculable par la méthode dite du "champ auto-cohérent". D'autre part, s'appuyant sur des propriétés de périodicité et de symétrie des réseaux cristallins, la "METHODE CELLULAIRE" et celle des "ONDES PLANES ORTHOGONALISEES" (O P W) ont été appliquées avec succès, mais il s'agissait de cas relativement simples. Dans des cas plus complexes il est indispensable de procéder à des approximations supplémentaires.

Comme on le constate, le problème de base, dans la résolution de l'équation d'onde, est la détermination d'une fonction énergie potentielle adéquate. Nous n'envisagerons ici que le cas où cette fonction est choisie a priori et où il ne reste plus qu'à résoudre l'équation de SCHRODINGER.

En 1928 A. SOMMERFELD propose le premier en application de la MECANIQUE ONDULATOIRE, un "modèle" pour décrire le mouvement des électrons dans les métaux. On sait que ces corps contiennent un grand nombre d'électrons essentiellement libres; en première appro-

ximation, l'auteur considère le potentiel de l'un quelconque d'entre eux, comme constant sur tout le volume du cristal fini. Il simule la surface du métal par une marche de potentiel, afin de tenir compte des forces qui tendent à maintenir l'électron à l'intérieur. L'équation de SCHRODINGER, pour ce modèle peut être résolue complètement.

Des modèles plus élaborés font ensuite leur apparition avec les travaux de BLOCH, BRILLOUIN, KRAMERS (réf. 2,3,4) ainsi que KRONIG et PENNEY (1); ils tiennent compte de la périodicité du réseau cristallin. Certains de ces "modèles" ne sont qu'à UNE DIMENSION et nous nous bornerons à rap-peler ici les travaux antérieurs les concernant. En premier lieu il convient de signaler le "modèle" de KRONIG et PENNEY qui correspond à une fonc-tion potentiel périodique $V(x)$ composée de puits rectangulaires de dimen-sions finies; les conditions aux limites et de continuité, imposées aux fonc-tions propres et à leurs dérivées, conduisent à une relation fonctionnelle qui n'est vérifiée que pour des valeurs de l'énergie limitées à certaines zones dites "BANDES PERMISES" séparées entre elles par des "BANDES INTERDI-TES"

Plus généralement H. M. JAMES (6), démontre les propriétés d'une telle structure d'énergie à partir d'une méthode de "FONCTIONS CELLULAIRES" (Self-matching), pour un potentiel périodique de forme quelconque. Récemment, J. S. FAULKNER et J. KORRINGA (14) obtiennent des résultats analogues, par une méthode dérivée de celle de KRAMERS: "TRACE OF THE TRANSMISSION MATRIX" (4). Ils l'appli-quent à un modèle périodique où les puits rectangulaires finis sont rempla-cés par des fonctions delta de DIRAC. Ce cas limite avait d'ailleurs été traité par KRONIG et PENNEY.

Pour sa part G. ALLEN (3) détermine la structure de bandes d'énergie pour des modèles à puits rectangulaires finis; en variant la profondeur de ceux-ci (pour un rapport largeur sur espacement, fixe) il met en évidence des cas de "croisement de courbes limites de bandes", que l'on rencontre dans les cristaux réels. Les fonc-tions delta ne faisant pas apparaître ces particularités; par contre elles sont également présentes dans le cas d'un potentiel composé de "PUITS GAUSSIENS" comme l'indique B. G. COHEN (22); ce dernier a utilisé un calculateur analogique pour résoudre l'équation de SCHRODINGER. Comme l'ont confirmé les travaux de G. MESNARD (21), ce procédé expérimental analogique s'avère très commode pour la détermination des niveaux d'éner-gies et des fonctions d'ondes électroniques associées à diverses formes de fonction potentiel $V(x)$.

D'autres études ont été faites sur des mo-dèles périodiques, leurs auteurs, tels R. LANDAUER et J. C. HELLAND (11), les abordant avant de passer à des modèles désordonnés. Nous consi-dérerons ces derniers ultérieurement.

NATURE DES SOLUTIONS DE L'EQUATION DE SCHRODINGER A UNE DIMENSION, A POTENTIEL PERIODIQUE.

1 - LE PROBLEME MATHEMATIQUE.

Un électron d'énergie E se déplaçant dans un potentiel à une dimension $V(x)$ périodique et indéfini, a une fonction d'onde stationnaire associée $\psi(x)$, qui est solution de l'équation de SCHRODINGER:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} + [E - V(x)] \psi(x) = 0 \quad (1)$$

Remarquons avec F. BLOCH qu'on peut lui appliquer le "théorème de Floquet" dont voici l'énoncé, sans démonstration:

Une équation différentielle linéaire et du second ordre, du type:

$$y'' + p(x) \cdot y' + q(x) \cdot y = 0 \quad (2)$$

dans laquelle $p(x)$ et $q(x)$ sont des fonctions périodiques, de période d , complexes ou réelles, admet les deux solutions particulières suivantes:

$$y_1(x) = F_1(x) \cdot \exp(a_1 x) \quad (3)$$

$$y_2(x) = F_2(x) \cdot \exp(-a_2 x) \quad (4)$$

Les fonctions $F_1(x)$ et $F_2(x)$ admettent d pour période. Par substitution de (3) et (4) dans (2) on peut obtenir la valeur de $a_1 + a_2$

soit:

$$a_1 + a_2 = -1/d \int_0^d p(x) dx + i 2 n \pi / d$$

Si nous nous reportons à l'équation (1) on identifie: $p(x) = 0, q(x) = [E - V(x)]$, en désignant par " d " la période de $V(x)$. On obtient alors:

$$a_1 + a_2 = i 2 n \pi / d$$

et l'on peut toujours choisir, pour $n = 0$, $a_1 = -a_2 = a$ et les "fonctions de BLOCH" sont:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= F_1(x) \cdot \exp(ax) \\ \psi_2(x) &= F_2(x) \cdot \exp(-ax) \end{aligned} \quad (5)$$

Mais comme $V(x)$ est réelle, ces deux solutions doivent être complexes conjuguées: deux cas sont alors possibles:

1°) a , F_1 et F_2 sont réels: la solution générale comporte un terme exponentiel croissant.

2°) a , est imaginaire pur et F_1 et F_2 sont complexes conjuguées: la solution est du type oscillatoire, bornée.

Du point de vue de la Mécanique Ondulatoire, les fonctions acceptables pour ce potentiel indéfini ($-\infty \leq x \leq +\infty$) doivent avoir une norme finie, les solutions du premier cas sont donc à rejeter. Les valeurs de E correspondantes sont "interdites". Dans le second cas les fonctions sont acceptables et les valeurs de E sont "permises".

2 - SOLUTIONS FOURNIES PAR LA MACHINE ANALOGIQUE

Ecrivons la solution générale de l'équation (1) avec les solutions particulières (5):

$$\Psi(x, a) = A F_1 \exp(ax) + B F_2 \exp(-ax) \quad (6)$$

Dans les bandes d'énergie permises, il faut prendre a imaginaire, (réf. 21) posons $a = ik$, (k réel) et F_1 et F_2 complexes conjuguées:

$$\begin{aligned} F_1(x) &= f(x) + i g(x) \\ F_2(x) &= f(x) - i g(x) \end{aligned} \quad (7)$$

Puisque la machine ne peut donner que des solutions réelles, la solution la plus générale, correspondra au cas où A et B sont complexes conjuguées $A = B^* = \alpha + i\beta$, c'est-à-dire:

$$\Psi_M(x) = (\alpha f - \beta g) \cos kx - (\alpha g + \beta f) \sin kx, \quad (8)$$

Si l'on désire retrouver l'expression de $\Psi(x, k)$ la plus générale dans les bandes permises on pourra à partir de deux solutions-machine Ψ_{1M} et Ψ_{2M} linéairement indépendantes, correspondant à la même valeur de k , prendre:

$$\begin{aligned} F_1(x) &= \Psi_{1M} + i \Psi_{2M} \\ \text{et} \\ F_2(x) &= \Psi_{1M} - i \Psi_{2M} \end{aligned}$$

Ces deux fonctions F_1 et $F_2(x)$ sont bien linéairement indépendantes. Pour déterminer, pour une valeur de E donnée, la valeur de k correspondante, on pourra tirer parti de la propriété suivante:

Etant donné qu'une solution de l'équation est bien déterminée par la donnée de la valeur de Ψ et de sa dérivée Ψ' , en un point quelconque de l'axe des x (à noter qu'elle n'est définie qu'à une constante multiplicative près; celle-ci peut être à son tour déterminée en normalisant la fonction), et que d'autre part la résolution analogique oblige de donner des valeurs initiales à Ψ et Ψ' , non toutes deux nulles, les deux solutions particulières Ψ_{1M} et Ψ_{2M} seront obtenues en choisissant les valeurs suivantes, à l'origine $x = 0$:

$$\Psi_{1M}(0) = 0 \quad \Psi'_{1M}(0) = 1 \quad (9)$$

$$\Psi_{2M}(0) = 1 \quad \Psi'_{2M}(0) = 0 \quad (10)$$

D'après (8) et (9) nous aurons:

$$\Psi_M(0) = [\alpha f(0) - \beta g(0)] = 0$$

Or par définition, (7), $f(x)$ et $g(x)$ ont également la périodicité d ,

$$f(x+d) = f(x), \quad g(x+d) = g(x)$$

$$\text{donc } \Psi_M(x+md) = (\alpha f - \beta g) \cos k(x+md) - (\alpha g + \beta f) \sin k(x+md)$$

Faisons $x = 0$ dans cette équation, il vient

$$\Psi_M(md) = -[\alpha g(0) + \beta f(0)] \sin kmd$$

Soit en posant :

$$-[\alpha g(0) + \beta f(0)] = M_0 = c^{te}$$

$$\Psi_M(md) = M_0 \sin kmd \quad (11)$$

Cette relation traduit le fait que: les différentes valeurs prises par la fonction Ψ en des points d'abscisse $x = 0, x = d, x = 2d, \dots, x = md, \dots$, sont situés sur une sinusoïde dont l'équation peut s'écrire:

$$y(x) = M_0 \sin 2\pi / \lambda_s x$$

La connaissance de la période spatiale λ_s de cette sinusoïde entraîne celle de la valeur de k correspondante ($k = 2\pi / \lambda_s$)

Or nous verrons qu'il est possible de déterminer la valeur de λ_s graphiquement.

Ainsi dans une bande permise, les solutions définies par (9) permettent d'établir la relation qui exprime l'énergie en fonction de k .

Dans les bandes interdites la solution à condition initiale $\Psi(0) = 0$, conduit à la relation homologue de (11):

$$\Psi (md) = \frac{+}{-} M'_0. S h k' md \quad (12)$$

où M'_0 est une constante, et k' , réel, est défini par $k = i k'$

3 - PROPRIETES DES RELATIONS E (k).

(ref. L6)

a) La fonction E (k) est paire. En effet:

Si l'on change k en -k la valeur de E reste inchangée, puisque nous avons vu que dans les bandes permises, les deux solutions linéairement indépendantes, correspondant à la même valeur de E, sont complexes conjuguées.

(Si $\Psi (x) = F (x) e^{i k x}$ est solution, $F^* (x) e^{-i k x}$ est aussi solution).

b) - Si à une valeur $E = E_1$ correspond une solution dont le vecteur d'onde $k = k_1$, celle dont le vecteur d'onde $k = k_1 + 2n \cdot \frac{\pi}{d}$, où n est un entier, correspond aussi à la valeur E_1 .

En effet la solution avec $(k + \frac{2n \pi}{d})$ écrite:

$$\Psi (x) = U (x) \exp \left\{ i \left(k_1 + \frac{2n \pi}{d} \right) x \right\}$$

où $U (x) = U (x + d)$, s'écrit aussi:

$$\Psi (x) = A (x) \exp (i k_1 x)$$

en ayant posé $A (x) = U (x) \exp (i 2n \pi / d)$

or $A (x) = A (x + d)$, notre proposition est donc établie.

Ces deux propriétés réunies dans la phrase "E (k) est une fonction paire périodique, de période $\frac{2 \pi}{d}$ " permettent de restreindre les valeurs de k à l'intervalle :

$$-\frac{\pi}{d} \leq k \leq +\frac{\pi}{d} \quad \text{pour exprimer } E = E (k). \text{ C'est ce}$$

qu'on appelle la représentation "réduite", par opposition à la représentation "étendue" dans laquelle k prend toutes les valeurs entre -∞ et +∞ dans cette dernière représentation, E est en général, une fonction discontinue de k, les discontinuités apparaissent pour $k = n \frac{\pi}{d}$. On peut montrer de plus qu'en ces points $dE/dk = 0$, et ceci correspond au bord d'une zone d'énergie interdite.

On pourra déduire de ces relations E (k), les vitesses associées aux électrons et les masses "effectives" correspondantes, dans les différentes bandes permises:

En effet avec l'introduction du "moment cristallin"

$$P = \hbar k$$

on a pour la vitesse moyenne :

$$\bar{v} = \frac{dE}{\hbar dk} = \frac{dE}{dP}$$

tandis que la masse effective m^* , près d'un bord de bande permise, est donnée par la relation :

$$\frac{1}{m^*} = \frac{d^2 E}{d P^2} \quad .$$

=====

Soit à résoudre l'équation de SCHRODINGER
(1) pour un électron se déplaçant dans un potentiel $V(x)$ constitué par une suite périodique de puits de potentiel rectangulaires:

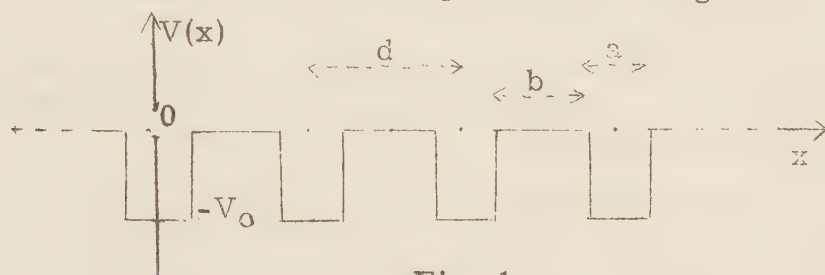


Fig. 1

Nous définissons cette fonction $V(x)$, représentée sur la figure ci-dessus par les paramètres a , et b qui caractérisent respectivement la largeur d'un puits et l'intervalle entre deux d'entre eux. En convenant de choisir l'origine des énergies au sommet des puits, la profondeur de ceux-ci est égale à V_0 . La période, d , de $V(x)$ est $d = a + b$. L'origine des abscisses est choisie au centre d'un puits, la cellule de base définie par $-d/2 \leq x \leq +d/2$ est ainsi symétrique par rapport à son centre, et de ce fait la fonction $V(x)$ est paire, c'est-à-dire:

$$\begin{cases} V(x + md) = V(x) & m \text{ étant entier} \\ V(-x) = V(x) \end{cases}$$

Dans ce cas les solutions particulières sont soit "symétriques", soit "antisymétriques". Ces dernières seront obtenues en donnant les valeurs initiales (affichées sur les intégrateurs du circuit de calcul analogique) définies par (9). Or celles-ci permettent de déterminer les relations $E(k)$ en vertu de la propriété définie par la relation (11).

Donnons sur un exemple précis la méthode de détermination de la structure de bandes.

On a résolu l'équation pour une énergie potentielle dont les paramètres ont les valeurs:

$$d = 2a = 4 \text{ \AA}, \text{ et } -V_0 = -2,5 \text{ eV}$$

D'autre part:

$$-\hbar^2/2m = 3,809 \text{ eV. \AA}^2$$

Nous fixons la zone d'exploration de l'énergie à l'intervalle

$$-2,5 \leq E \leq +7,5 \text{ eV}$$

Une valeur de E est affichée, la résolution - machine débute au temps

$t = 0$ avec les valeurs $\Psi(0) = 0$ $\Psi'(0) = 0$, cette valeur étant choisie pour que la solution Ψ obtenue ait une amplitude convenable (vis-à-vis de la tension de référence 100 volts). Cette solution est enregistrée au cours du temps. Le dispositif qui superpose les "pics" à la solution est en fonction (Cf "recueil des informations" fig. 2, IV).

On observe, sur le papier d'enregistrement graphique, l'allure de la fonction:

1er cas: Elle est d'allure oscillatoire, et au bout d'un certain temps elle se reproduit identique à elle-même, elle est donc périodique. Cette solution est acceptable.

Regardons les points discrets dont les coordonnées sont:

$x = md$, $\Psi = \Psi(md)$ pour m entier: ils sont situés sur une courbe également périodique que la relation (11) nous permet d'identifier à une sinusoïde. Il est facile de la matérialiser sur le

papier et d'évaluer sa période spatiale λ_s , à partir de laquelle on déduit la valeur de k , correspondant à la valeur de E affichée.

2e cas: Elle est d'allure oscillatoire encore, mais son amplitude ne cesse de croître au cours du temps. Les points discrets $[md, \Psi(md)]$ ne peuvent plus être placés sur une sinusoïde. Si on les relie par des segments de droite, le polygone ouvert obtenu tourne sa convexité vers l'axe des x . La relation (12) permet d'identifier cette courbe à un sinus hyperbolique, proportionnel à $\sinh k'x$. La solution correspondante n'est pas acceptable. Elle n'est pas non plus acceptable lorsque l'on se trouve dans le cas où les points $[md, \Psi(md)]$ sont situés alternativement sur deux sinus hyperboliques, l'un positif et l'autre négatif. Ces deux modes de répartition, des points, ne se rencontrent pas à l'intérieur d'une même bande interdite.

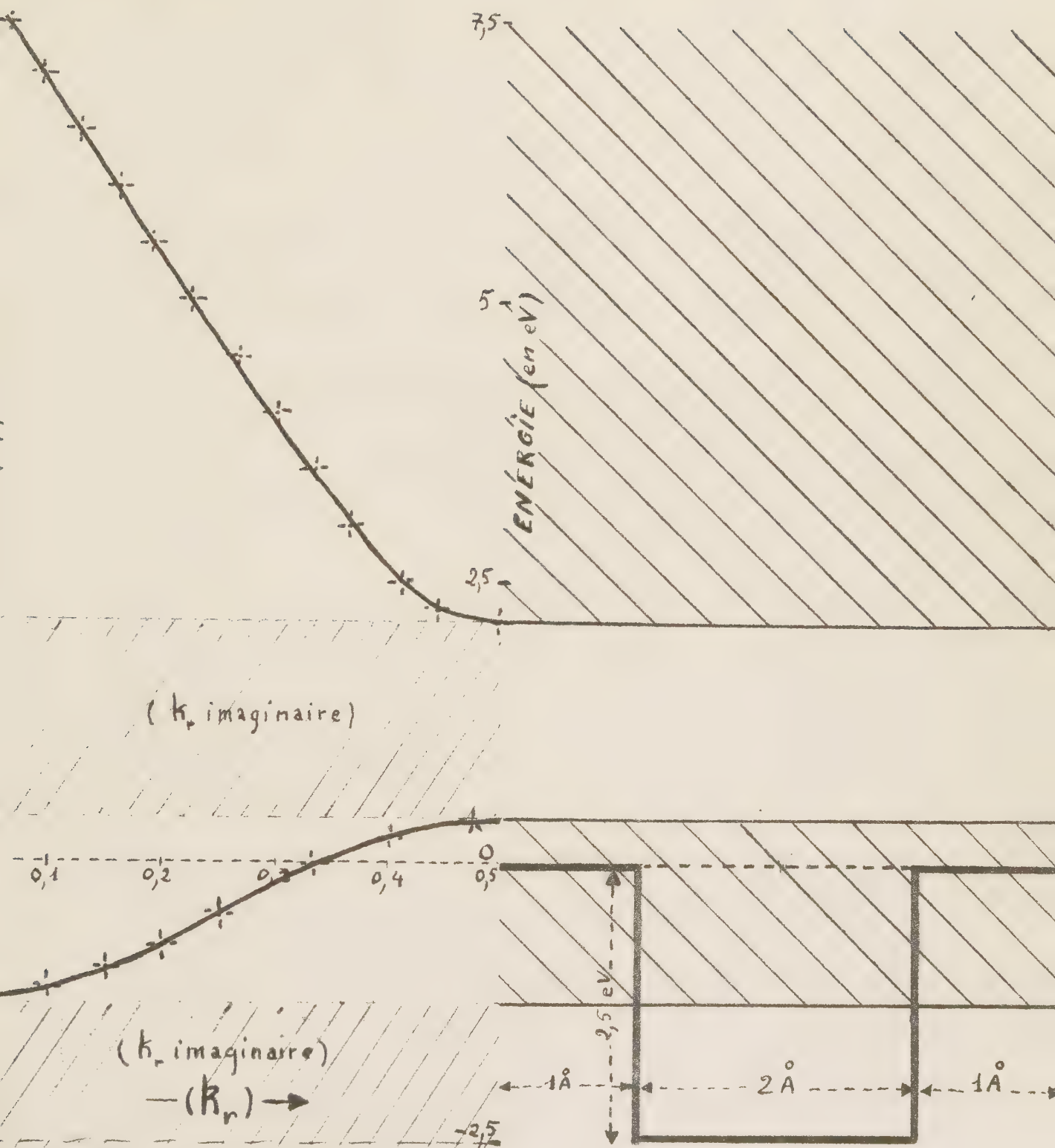


Fig. 2 . — Structure des Bandes d'Énergie ; modèle 1 .

Nous avons pu ainsi obtenir la relation $E = E(k)$ dans les bandes permises et la relation $E = E(k)$ dans les bandes interdites. Sur la figure (2) nous avons présenté la structure de bande pour le présent modèle considéré, la relation $E(k)$ étant exprimée "en représentation réduite". Nous n'avons fait figurer que $E(k)$ dans les bandes permises, E étant exprimée en eV et k en unité $2\pi/d$ (désigné par $k_r = \frac{kd}{2\pi}$).

Cette structure énergétique se présente comme suit:

a) La première bande permise chevauche le niveau $E = 0$, la plus grande partie étant située au-dessous. La branche de courbe $E(k)$ correspondante a une allure parabolique près des bords de bandes: sa dérivée dE/dk s'annule pour les valeurs $k = 0$ et $k = \pi/d$ ($k_r = 0, 25$) elle présente une inflexion dont la tangente a une pente positive.

b) La deuxième bande permise, séparée de la première par une bande interdite, est entièrement située dans les énergies positives. Elle est d'une largeur beaucoup plus importante que la première. La bande $E(k)$ correspondante, au contraire de la précédente, a son minimum pour la valeur $k = \frac{\pi}{d}$ ($k_r = 0, 5$) et son point d'inflexion, pour $k = \frac{\pi}{2d}$, a une tangente dont la pente est négative.

On retrouve bien ainsi les résultats théoriques des propriétés de la fonction $E(k)$, précédemment énoncées.

Sur la partie droite de la figure nous schématisons la position et la nature des bandes suivant l'usage le plus couramment employé: à savoir qu'une bande permise est ombrée, une bande interdite laissée vierge (elle correspond à un vide de niveaux d'énergie permis); nous avons de plus, représenté la cellule unité, de la suite périodique considérée.

MODELE 2 : Il est défini par une suite périodique de puits rectangulaires de paramètre $d = 2a = 4\text{\AA}$ $V_0 = 6$ eV. La structure de bande associée à ce modèle est présenté sur la figure 3. Elle correspond à une zone d'énergie $-6 \leq E \leq +30$ eV. Cette zone d'énergie contient 3 bandes permises complètes et la fraction d'une autre (plus de la moitié): la première est entièrement située dans les énergies négatives (états liés par un puits unique): elle est très étroite. Les bandes permises suivantes sont situées au-dessus de $E = 0$, leur largeur augmente avec l'énergie. Au sujet de la relation $E(k)$, en représentation réduite, on peut faire les mêmes remarques que précédemment.

Il est intéressant de noter l'abaissement important de la première bande permise avec l'augmentation de la profondeur d'un puits (de 2, 5 à 6 eV).

MODELE 3 : Il correspond à des puits de profondeur : $V_0 = 10 \text{ eV}$

avec toujours $d = 2a = 4 \text{ \AA}$, et l'énergie définie par: $-10 \leq E \leq +30 \text{ eV}$. Nous voyons, sur la figure 4, trois bandes permises complètes, et une fraction de la quatrième (plus des $2/3$). La première bande est située entièrement dans les énergies négatives (bandes d'énergie fortement liée), tandis que la seconde vient juste de franchir le niveau $E = 0$, la plus grande partie restant positive. Les différentes branches de la courbe $E(k)$, confirment les propriétés antérieures.

En comparant la structure de bande associée à chacun de ces trois modèles, qui se distinguent par la seule différence de valeur du paramètre V_0 , il est intéressant de remarquer qu'avec l'augmentation de la profondeur V_0 des puits, les bandes permises subissent deux modifications concomitantes:

a) Un déplacement ou "décalage vers le bas" de l'échelle des énergies.

b) Une diminution de leur largeur.

Ces deux effets sont plus prononcés sur les premières bandes et tout particulièrement pour celles d'énergies négatives.

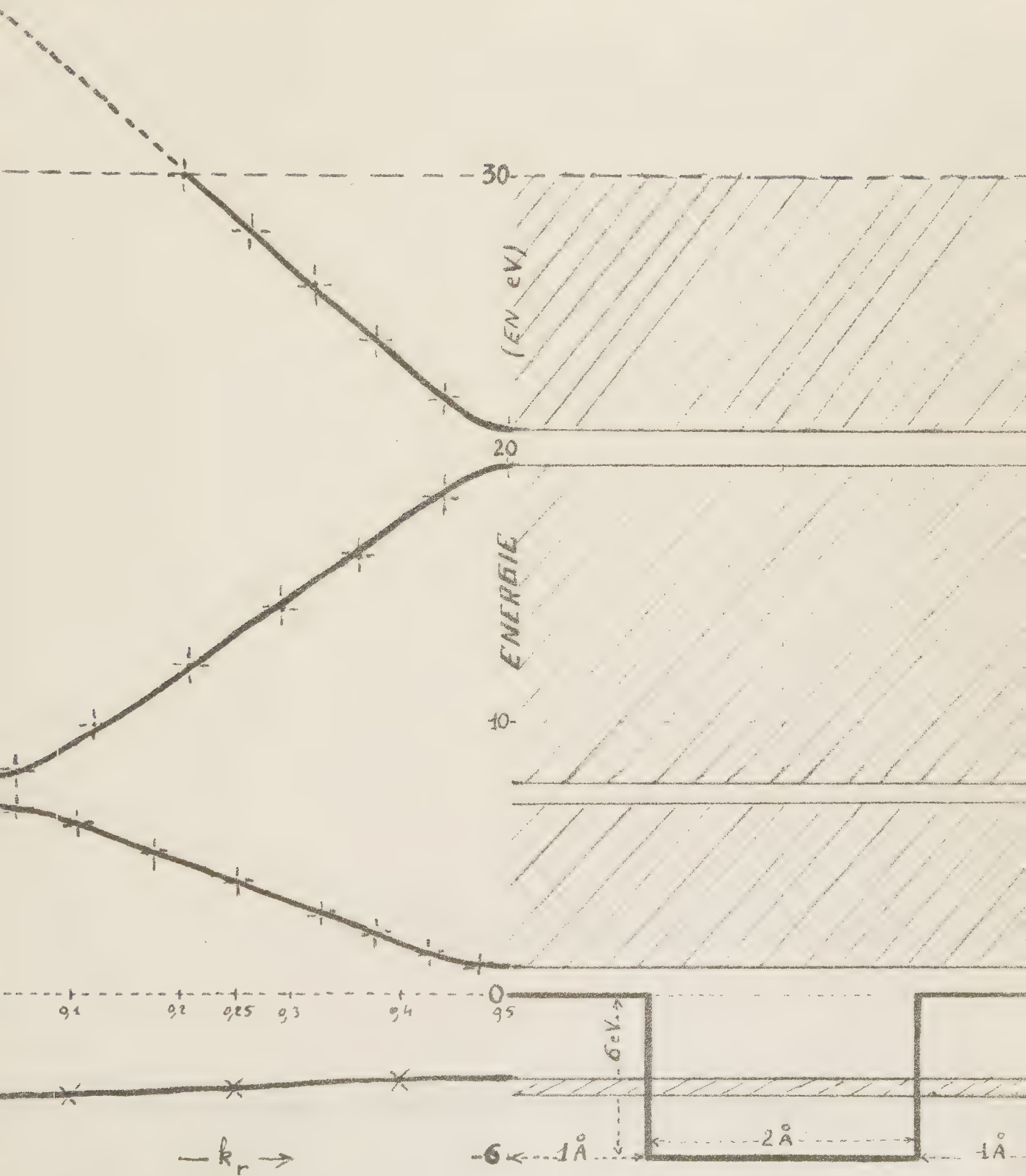


Fig. 3 .— Structure des bandes d'énergie : modèle 2 .

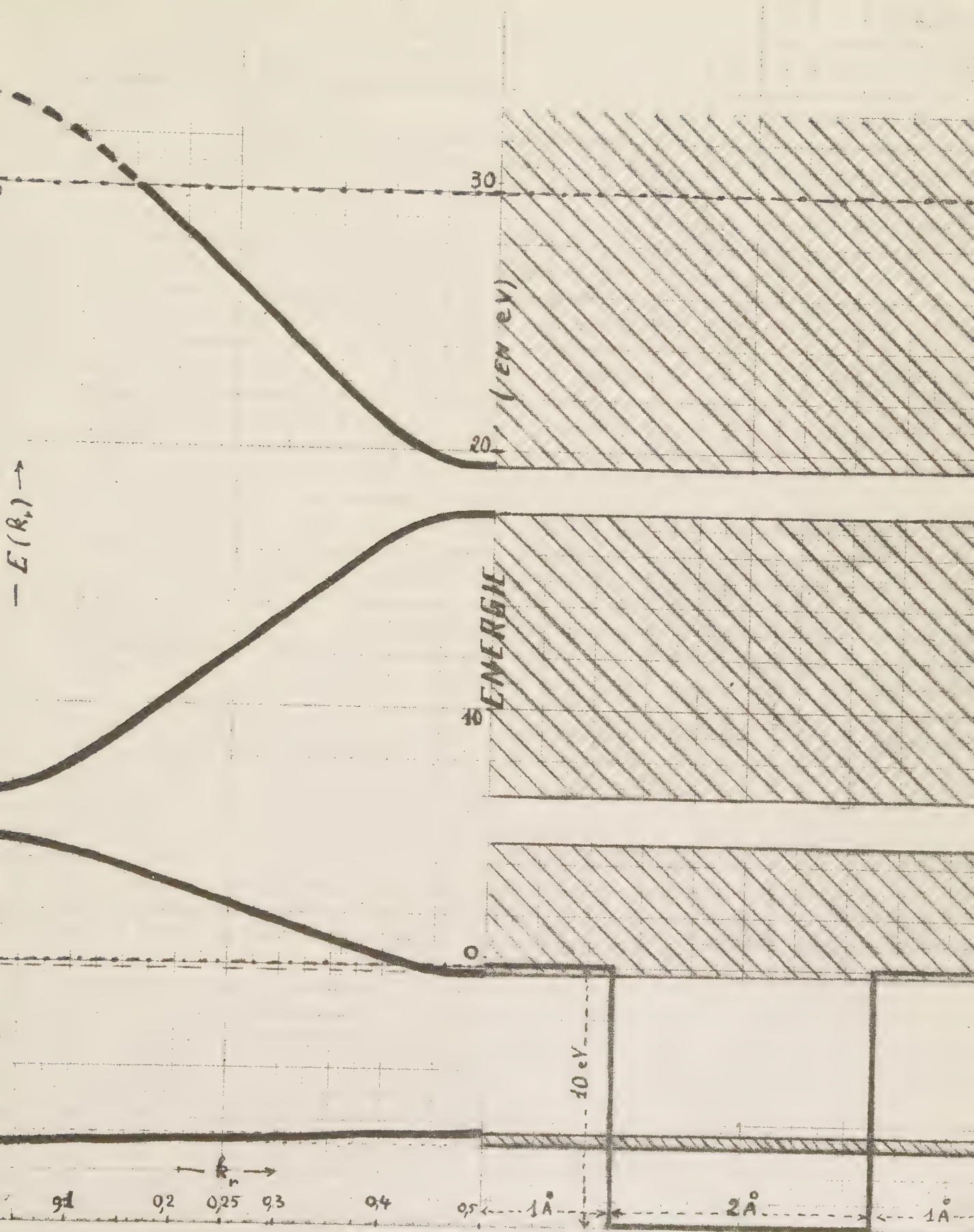


Fig. 4 .— Structure des bandes d'énergie : modèle 3

LES FONCTIONS D'ONDES $\psi_{1M}(x)$.

Nous avons fait diverses observations sur le comportement des solutions $\psi_{1M}(x)$ associées aux différents modèles étudiés. Nous les résumons ici dans le cas particulier, typique, du modèle 3.

Les solutions obtenues sont représentées sur les figures 6, 7, 8, et 9. Nous avons sélectionné quelques-unes, parmi les plus caractéristiques, dans les différentes bandes d'énergies, permises et interdites. Ces solutions sont désignées par ϕ_i ; la numérotation est telle que l'augmentation de l'indice i correspond à une diminution de la valeur de l'énergie E_i , correspondante.

C'est ainsi que les fonctions de la figure 6 appartiennent toutes les six à la quatrième bande permise. Les deux premières ϕ_1 et ϕ_2 ont des valeurs associées E_1 et E_2 situées vers le centre de cette bande, (séparées de 4 eV environ); les quatre autres sont situées au voisinage de la limite inférieure de cette bande (vers 20 eV, séparées entre elles par 0,3 eV en moyenne). Ces solutions sont des fonctions "propres" car elles satisfont le critère "d'acceptabilité" que nous avons antérieurement défini : elles sont en effet d'allure oscillatoire, bornées et périodiques.

Sur les figures, les fonctions stables (non divergentes) s'étendent sur un intervalle de l'axe des abscisses x , qui comprend une trentaine de périodes d du réseau.

On remarque qu'en allant (au point de vue énergétique) du milieu de la bande vers son bord inférieur:

- a) - cette période augmente
- b) - l'amplitude maxima augmente, la valeur initiale ψ'_0 étant la même pour toutes,
- c) - ces deux modifications sont d'autant plus accusées que l'on est près du bord de la bande.

La fonction ϕ_7 (fig 7) est encore dans la bande permise, mais elle est pratiquement au bord inférieur, et il suffit d'abaisser E de 0,1 eV pour obtenir une fonction divergente; on passe ainsi dans une bande interdite (1,8 eV). Trois types de fonctions dont les énergies E_8 , E_9 et E_{10} appartiennent à cette dernière, sont présentées sur la figure 7. Elles sont respectivement situées dans la partie supérieure, le centre et la partie inférieure de la bande interdite.

En diminuant l'énergie la solution redevient périodique, bornée comme en témoignent les fonctions ϕ_{11} , ϕ_{12} , ϕ_{13} , ϕ_{14} , ϕ_{15} , ϕ_{16} , et ϕ_{17} (figures 8 et 9). Elles correspondent à des énergies de la troisième

bande permise. On remarque qu'en diminuant E de la limite supérieure de cette bande jusque vers son centre, l'amplitude maximale diminue, la "modulation" des "solutions" s'affaiblit (ϕ_{11} et ϕ_{12}). Mais après avoir traversé le centre de la bande permise, à nouveau l'amplitude maximale et la "modulation" augmentant. L'énergie E_{17} de ϕ_{17} est au bord inférieur de la bande, il est intéressant de la comparer avec son homologue ϕ_7 de la bande supérieure. Cette dernière est symétrique par rapport au centre de sa période spatiale (la figure montre un tronçon de cette courbe sur une période et demi environ) tandis que la première est antisymétrique par rapport au centre de sa période (elle est représentée sur une période et un quart). Enfin les fonctions ϕ_{18} et ϕ_{19} appartiennent à la deuxième bande permise. ϕ_{18} a une énergie située en haut de cette bande, et est séparée de E_{17} par la bande interdite qui départage la deuxième et la troisième bande permise, tandis que ϕ_{19} a une énergie située vers le bas de la bande ($E = 0,7$ eV).

On peut, d'une manière générale noter encore que lorsque E diminue le nombre moyen de zéros, par cellule unité, de chaque solution, devient de plus en plus faible. En effet dans la suite de puits de potentiel, nous avons la fonction $V(x)$, qui prend alternativement les valeurs $-V_0$ et 0 .

Or, pour $E > 0$, l'équation de SCHRODINGER s'écrit:

$$\psi'' + 2m/\hbar^2 \cdot E \psi = 0, \text{ pour } V(x) = 0$$

$$\psi'' + 2m/\hbar^2 \cdot (E + V_0) \psi = 0, \text{ pour } V(x) = -V_0$$

les solutions particulières ont des longueurs d'onde respectivement égales à $2\pi (2m/\hbar^2 \cdot E)^{-1/2}$ et $2\pi [2m/\hbar^2 \cdot (E + V_0)]^{-1/2}$ qui augmentent quand E décroît, ce qui provoque la diminution du nombre de zéros moyen des fonctions d'ondes associées, par cellule unité.

Soulignons enfin que la passage d'un bord de bande permise à la bande interdite voisine, se manifeste par une rapide mutation de la fonction "périodique" en fonction "divergente" ce qui permet d'avoir une précision convenable, avec un nombre de puits restreint (30 par exemple), sur la délimitation de ces bandes. Ce phénomène est d'autant plus accusé que l'énergie est faible, (en valeur algébrique).

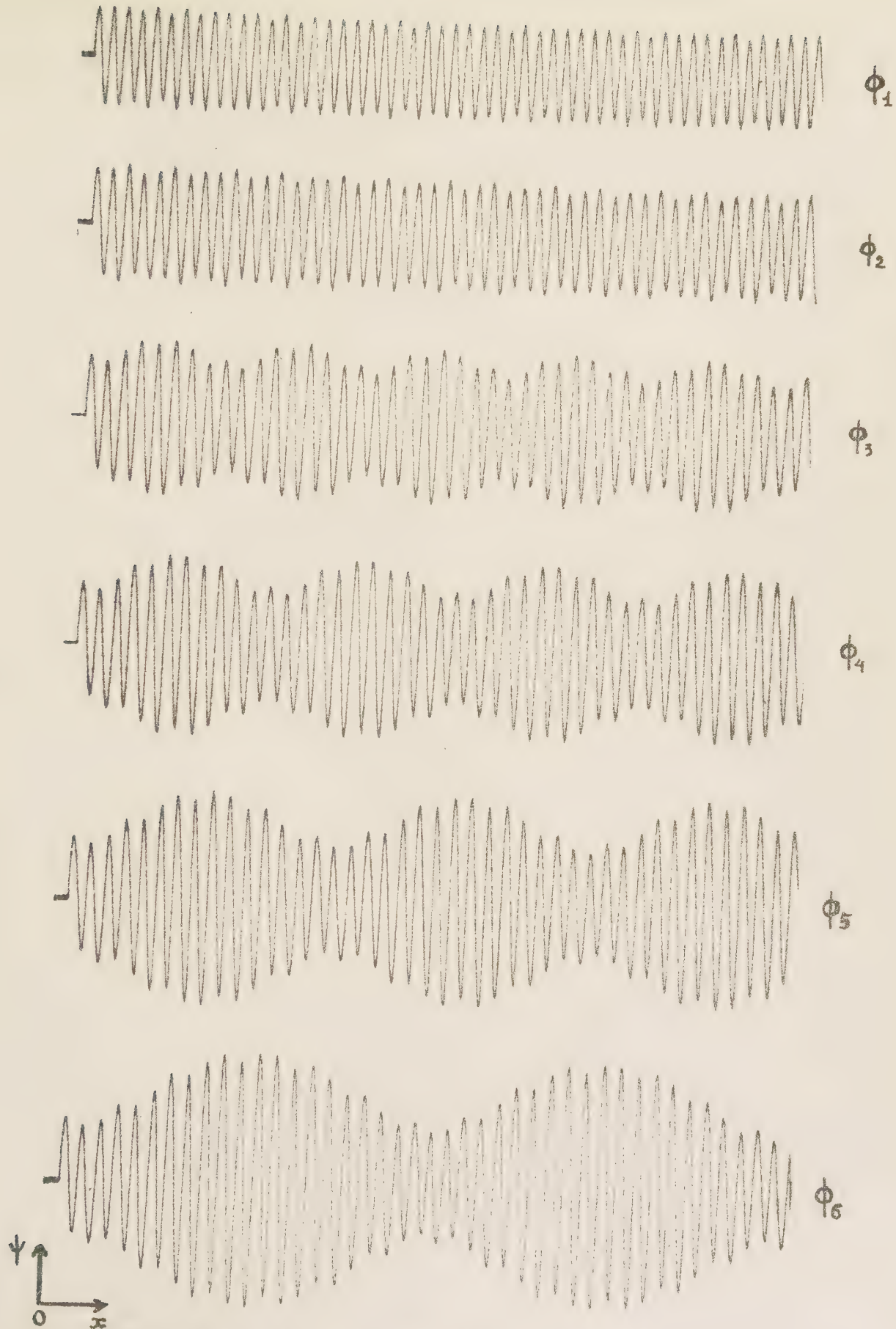
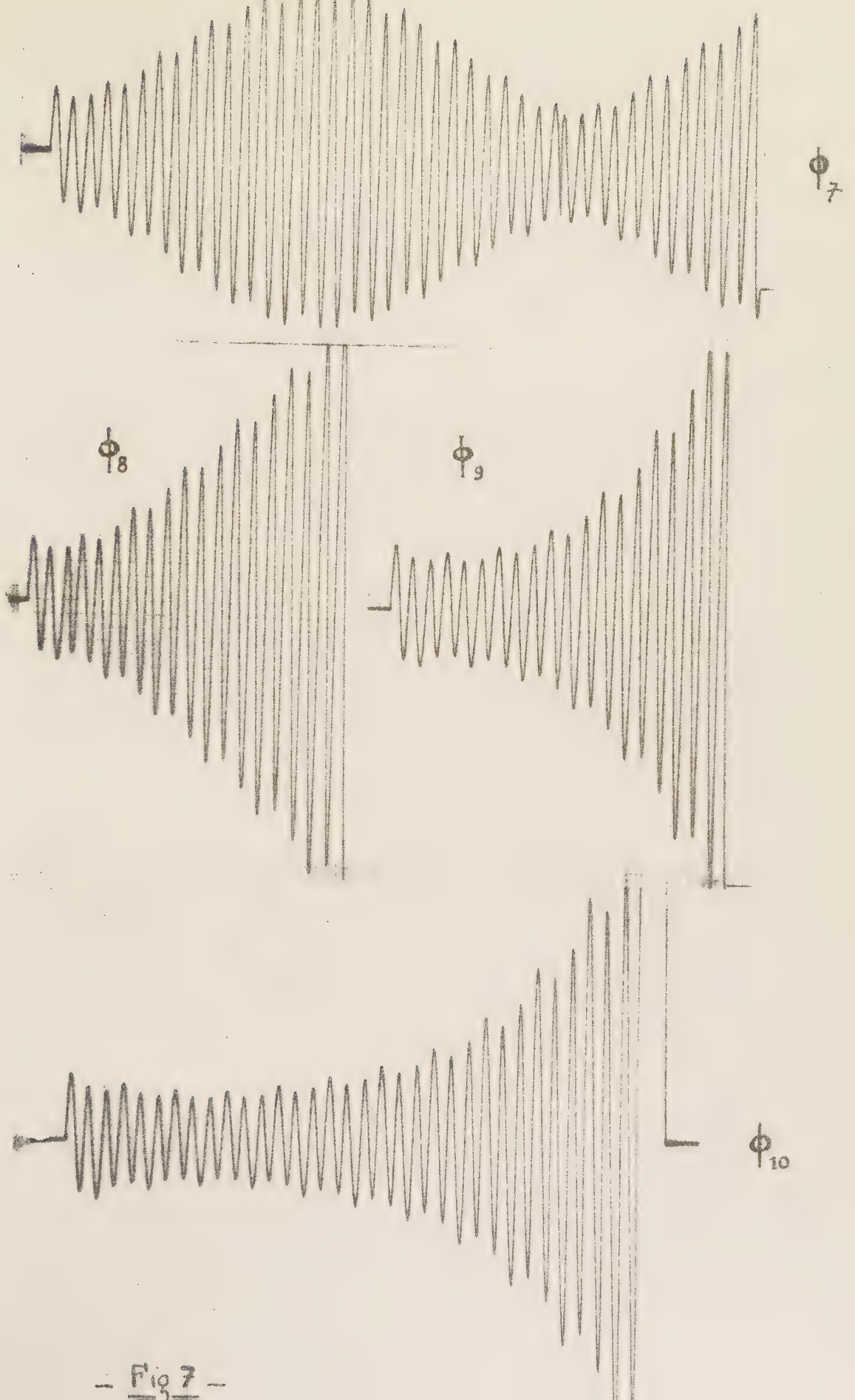


Fig-6 - Fonctions d'onde $\psi(x)$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{Modèle} \\ \text{periodique pur} \end{array} \right.$



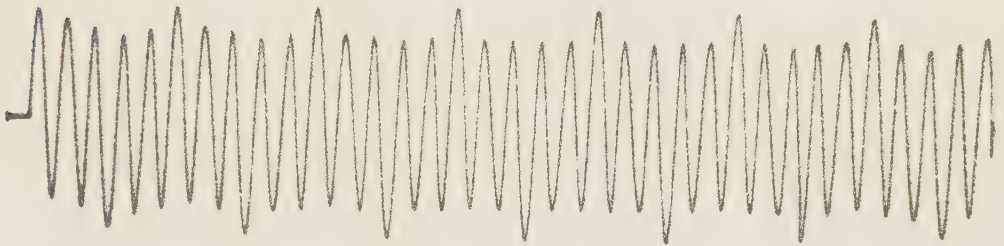
- Fig 7 -



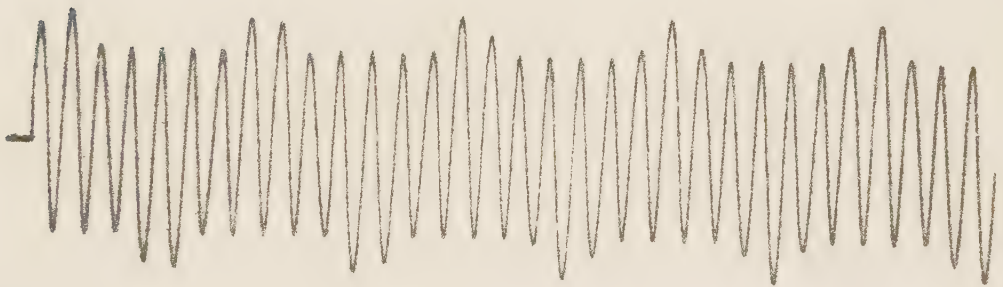
ϕ_{11}



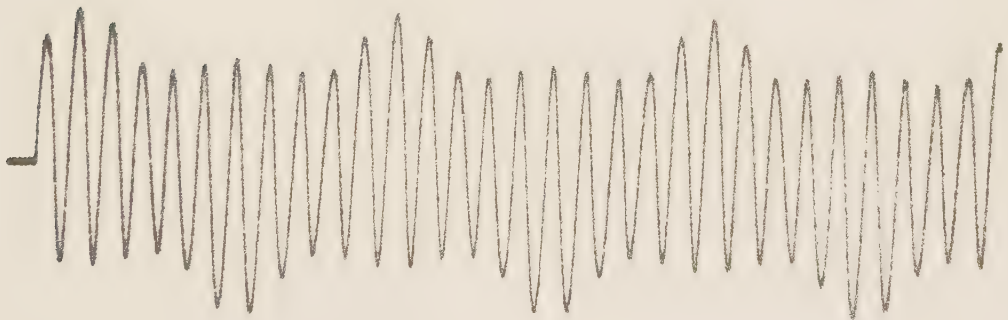
ϕ_{12}



ϕ_{13}



ϕ_{14}

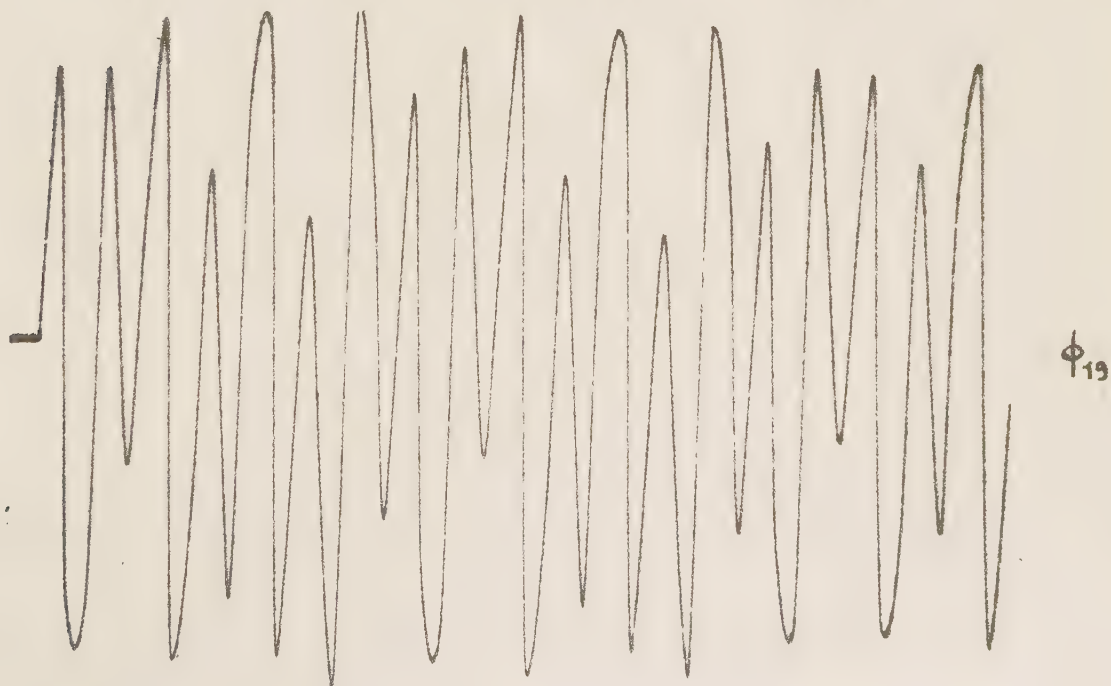
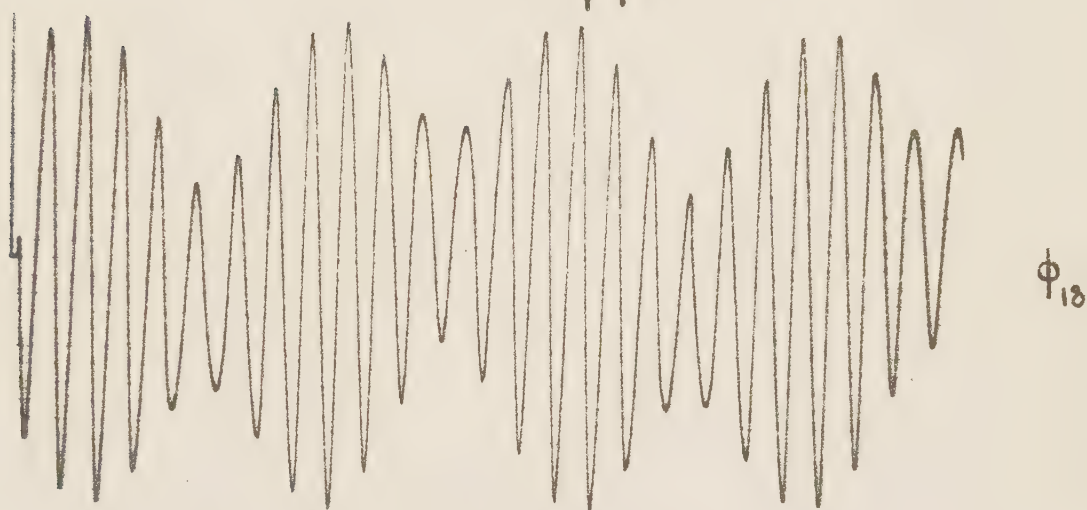


ϕ_{15}



ϕ_{16}

- Fig. 8 -

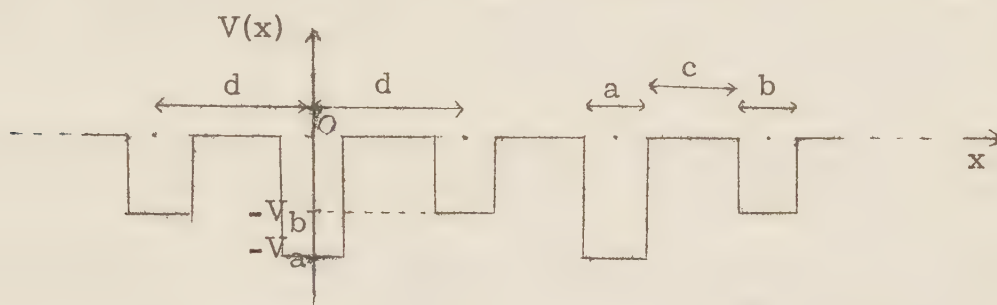


PARTIE III

LES MODELES BINAIRES PERIODIQUES

Les modèles périodiques à une dimension que nous venons d'étudier, correspondent tous à des cristaux linéaires monatomiques. Il existe une autre catégorie intéressante de cristaux diatomiques présentant également une structure périodique. On peut songer physiquement à des alliages comme Fe - Al et Cu - Zn quand ils sont dans un état d'"ordre parfait".

Pour étudier le mouvement d'un électron dans un tel solide nous prendrons pour la fonction énergie potentielle $V(x)$ la forme représentée sur la figure ci-dessous.



Les deux catégories de puits A ou B, qui représentent respectivement le potentiel de l'électron près d'un ion A ou B, se distinguent par leur profondeur égale à V_A ou V_B , le zéro des énergies étant pris au sommet des puits, comme précédemment. L'origine des abscisses sera prise au milieu d'un puits (A par exemple) de façon que, pour une suite indéfinie, $V(x)$ soit une fonction paire; sa période est désignée par $2d$. Si l'on désigne par a et b les largeurs respectives des puits A et B, et par c la largeur de la barrière de potentiel qui sépare deux puits, nous aurons $2d = a + b + 2c$.

Dans l'exemple que nous allons étudier nous fixons les valeurs des paramètres de la façon suivante:

$$2d = 8 \text{ \AA}, \quad a = b = c = 2 \text{ \AA}$$

$$V_A = 10 \text{ eV} \text{ et } V_B = 6 \text{ eV}$$

ce qui revient à prendre pour cellule unité de ce réseau, celle obtenue par l'union des cellules unités des modèles périodiques purs A et B (modèles 3 et 2 respectivement).

Cette fonction $V(x)$ peut être engendr e sur le calculateur analogique par le dispositif décrit au chapitre premier (partie III).

Nous employons exactement le même procédé de résolution et d'enregistrement des solutions que pour les modèles périodiques purs. Nous présentons la structure des bandes d'énergie électronique sur la figure 10. L'intervalle énergétique exploré est le suivant:

$$-10 \leq E \leq +30 \text{ eV}$$

Dans les énergies négatives apparaissent deux bandes d'énergie permises. Elles sont très étroites, surtout la première (elles sont figurées en pointillés). Les fonctions $\psi_{1M}(x)$, à valeur initiale $\psi(0) = 0$, que nous avons pu utiliser (grâce au choix judicieux de l'origine des abscisses dans $V(x)$) divergent excessivement vite, quand $E \ll 0$, la tension analogue ψ atteint + 100 Volts en quelques secondes, seul le mode de divergence (revoir à ce sujet l'étude des fonctions d'onde divergentes faite à propos du premier modèle pur) permet de savoir si l'on a traversé une bande permise, mais la précision sur la largeur de cette dernière se trouve diminuée.

Dans les énergies positives on compte 5 bandes permises complètes, de la troisième à la septième incluses, plus une fraction de la huitième.

Comparons cette structure énergétique avec celle des modèles 2 et 3, correspondant respectivement aux séquences composées uniquement de puits A et B. Chacun d'eux avait une bande permise entièrement située dans les énergies négatives, alors que nous en avons deux pour le modèle binaire "AB". Il y a une contribution de la part de chaque puits composant. Pour $E > 0$, il y a apparition d'environ deux fois plus de bandes permises dans le modèle AB, pour un intervalle $(0, E)$ donné, que dans les modèles A et B.

On vérifie ainsi, par le calcul analogique, la propriété générale suivante "Une séquence périodique, dont la cellule unité est composée de deux puits (maille à deux atomes du réseau cristallin linéaire) a une structure d'énergie électronique dont le nombre de bandes permises est dédoublé par rapport à celui des Séquences pures des puits (atomes) composants". Sous une forme équivalente on peut encore énoncer: "l'introduction périodique d'un type d'atomes d'impuretés de substitution, dans un réseau monoatomique, provoque la division de chaque bande permise en deux sous-bandes".

Nous n'insisterons pas outre mesure sur ce modèle binaire périodique; toutefois, la détermination de sa structure de bandes nous servira comme point de comparaison dans les discussions, à venir, concernant des modèles binaires aléatoires.

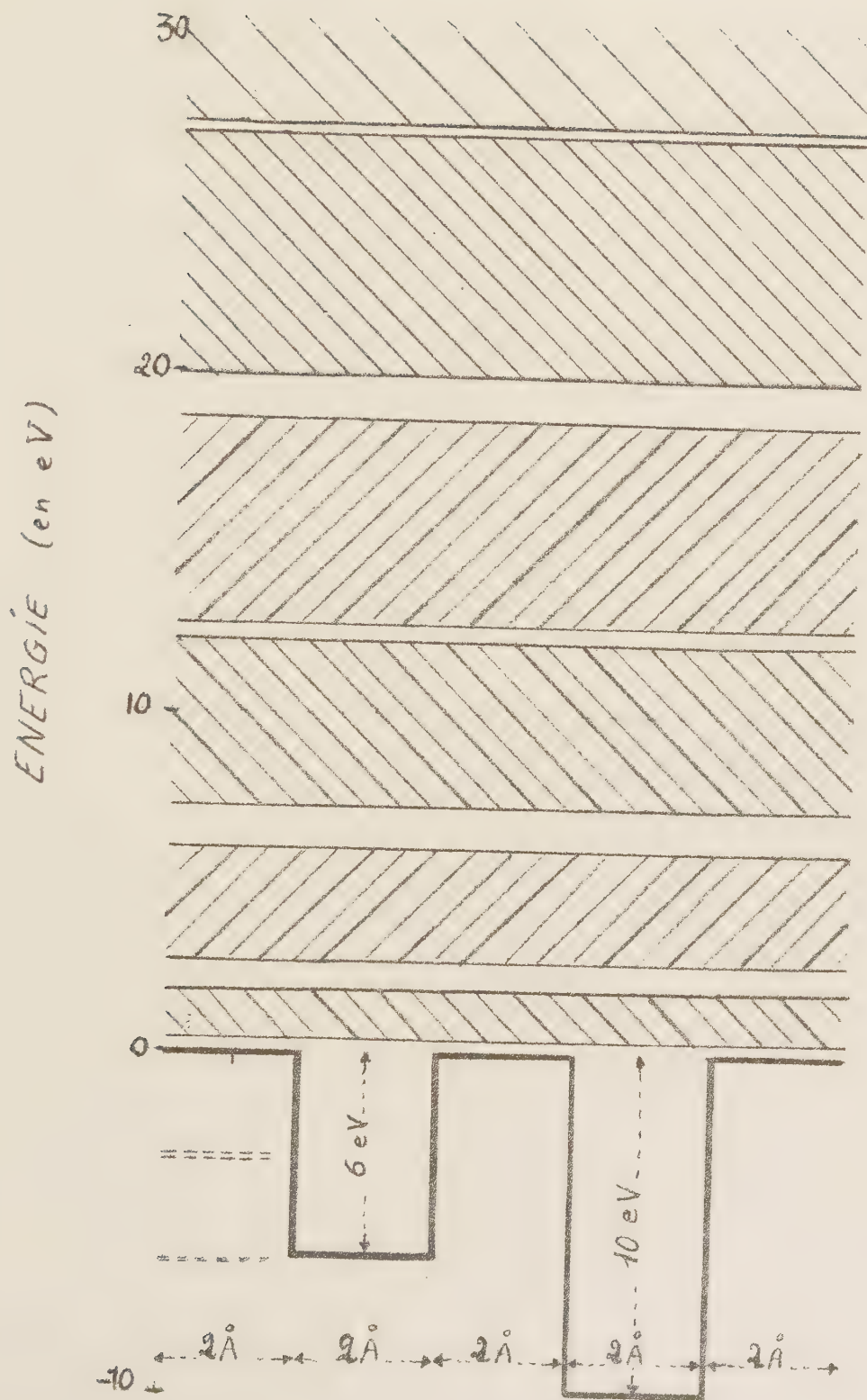


Fig. 10 - Modèle Binaire Périodique

Chapitre Troisième

LES ALLIAGES BINAIRES ALEATOIRES

INTRODUCTION ET TRAVAUX ANTERIEURS

PARTIE I :

LES CHAINES BINAIRES ALEATOIRES INDEFINIES

I - Choix de la fonction energie potentielle .

II- Les modèles "SEMI-INFINIS"

- Structure des bandes d'énergie
- Fonctions d'onde

III- Les modèles "INFINIS"(1° méthode)

- Résultats
- Discussions

LES ALLIAGES BINAIRES ALEATOIRES LINEAIRES

INTRODUCTION

De nombreux problèmes, dans la théorie des solides, concernent le mouvement des électrons dans des potentiels non périodiques. De tels exemples se rencontrent

a) Dans les "alliages": on sait que suivant leur température, leurs atomes peuvent se répartir dans le désordre le plus complet, ou bien se répartir suivant un motif désordonné, mais qui se répète périodiquement dans tout le réseau cristallin.

b) Dans les "semi-conducteurs", lorsqu'on désire modifier leur conductivité intrinsèque par l'introduction d'impuretés de substitutions (conductivité extrinsèque).

D'autre part, comme troisième exemple type de structure non périodique il convient de citer les "liquides", étant donné la répartition aléatoire de leurs atomes.

Dans la littérature les études sur des modèles désordonnés à une dimension concernent:

- soit leur "structure d'énergie électronique"
- soit leur "spectre de vibrations" (phonons)

Les méthodes de calcul pour ces deux types de problèmes sont intéressantes à confronter. Aussi, bien qu'étant concerné par le premier seulement, nous commencerons par rappeler, brièvement, les travaux se rapportant au second.

En 1959, DOMB, MARADUDIN, MONTROLL et WEISS (23) étudièrent les spectres de vibrations dans des chaînes diatomiques désordonnées; leurs calculs reposent sur la méthode dite "moment-trace Method". Peu après, DEAN (25) et MARTIN (26), par une méthode différente, reprenaient des études semblables. Et, plus récemment encore, AGACY (28) a résolu numériquement l'équation mathématique (fonctionnelle) établie par SCHMIDT (27) en 1957; ses résultats sont en accord avec ceux de DEAN, mais diffèrent de ceux de la Méthode "Trace-Moment".

Dans l'étude de niveaux d'énergies d'impuretés dans des semi-conducteurs, les premiers modèles utilisés étaient du type "périodiques - perturbés": On pourra consulter à ce sujet les travaux

de SLATER (5) et JAMES (7). Ces modèles peuvent être abordés au moyen de la "Théorie des Perturbations". L'idée de base consiste à superposer au réseau cristallin périodique original, un réseau, ou plutôt un "super-réseau", d'impuretés de substitution. Les "zones de BRILLOUIN" du cristal pur se trouvent subdivisées, avec des bandes interdites supplémentaires possibles, suivant la nature de cette superstructure. Le même effet peut être produit par déplacement périodique des atomes originaux, comme le montrent les travaux de SLATER (5). Dans le cas d'une rangée linéaire d'atomes identiques, le remplacement de chaque n° atome, par un atome d'un autre type, scinde chaque bande d'énergie permise en n sous-bandes, séparées par des bandes interdites, plus ou moins étroites. Les modèles linéaires de ce type ont été étudiés par SAXON et HUTNER en 1949 (10), l'énergie potentielle de l'électron étant représentée par une suite désordonnée de fonctions delta de DIRAC, identiques à celles utilisées par KRONIG et PENNEY.

En 1953, JAMES et GINZBARG (8), étudièrent la structure de bandes dans des alliages binaires désordonnés et dans des semi-conducteurs à impuretés: leur méthode tient compte de l'élément aléatoire du problème; elle est basée sur le dénombrement des noeuds des solutions de l'équation d'ondes pour différentes valeurs de l'énergie E de l'électron ("Node Counting"). Ce procédé de comptage utilise le "concept d'avance de phase": on définit la phase Φ d'une solution réelle $\psi(E, x)$ en chaque point par la relation:

$$\operatorname{tg} \Phi(E, x) = -k \psi'(E, x) / \psi(E, x)$$

avec la condition $-\pi/2 \leq \Phi(E, 0) < +\pi/2$, et en supposant la variation de $\Phi(E, x)$ continue avec x ; k est ici une constante arbitraire positive. On démontre que si l'accroissement de la phase, pour une certaine longueur de la chaîne est $\Delta\Phi$, alors le nombre de zéros de la solution dans la chaîne est égal à $\Delta\Phi/\pi$ à une unité près. Il en résulte que le nombre d'états d'énergie inférieure à E est égal à $\Delta\Phi/\pi$ à deux unités près. Les auteurs placent un mur infini de potentiel à chacune des deux extrémités du cristal, ce qui revient à imposer aux fonctions propres d'être nulles à ces points extrêmes. Après avoir souligné que leur méthode était bien adaptée aux calculs numériques, ils l'appliquèrent à un modèle linéaire, afin de montrer comment une "bande d'impureté" bien définie d'un cristal à impuretés régulièrement disposées, est remplacée par une zone d'énergie élargie, à forte densité de niveaux, lorsque les impuretés sont arrangées au hasard.

En 1954, LANDAUER et HELLAND (11), reprenant la méthode du "Node Counting", calculèrent les structures électroniques de différentes chaînes binaires désordonnées à une dimen-

sion, formées de puits rectangulaires finis. Les "conditions aux limites périodiques" sont imposées aux fonctions propres. Leurs chaînes sont généralement composées de 150 atomes, en égale proportion. Les calculs numériques, réalisés au moyen d'une machine "digitale", sur les densités d'états, permettent de caractériser la structure de bande d'énergie des alliages binaires désordonnés. En effet, suivant la structure énergétique des chaînes pures, formées par les atomes des deux catégories entrant dans la composition de l'alliage, ce dernier présente une alternance de bandes permises et interdites plus une zone d'énergie baptisée "presque interdite" qui contient des niveaux possibles très irrégulièrement répartis.

LANDAUER et HELLAND ont étudié, par la même méthode, le cas de modèles de liquides à une dimension, définis par des séries de puits identiques, mais séparés entre eux par des intervalles variables. A ce sujet on peut citer aussi les travaux de FORD (24) de ROBERTS (18 et 19) et également de BORLAND et BIRD (17).

En 1960, FAULKNER et KORRINGA (14) présentent une méthode pour calculer la densité d'état pour un alliage aléatoire binaire infini à une dimension. Elle est basée sur le comportement asymptotique de la trace de la matrice de "transmission" qui relie les valeurs prises par la fonction d'onde et sa dérivée à chaque extrémité du cristal. Les équations du problème sont établies dans le cas général, puis appliquées au cas d'un alliage binaire dans lequel les atomes sont en égale concentration, et pour lequel le potentiel est composé de fonctions delta, du type KRONIG et PENNEY. Avec ce dernier modèle ils aboutissent aux conclusions suivantes:

a) La bande d'énergie la plus basse ($E < 0$), du cristal binaire aléatoire AB, contient un nombre d'états égal au nombre d'atomes A du cristal, si le puits représentant le potentiel de A est le plus profond.

b) La bande permise suivante contient un nombre d'états égal à celui des atomes B du cristal.

Dans le cas de l'égalité des concentrations, ces deux nombres sont égaux à $N/2$, si N est le nombre total d'atomes.

c) Dans les énergies plus élevées les bandes permises contiennent chacune N états (N étant le nombre total d'atomes du cristal)

d) La distribution des états pour les hautes énergies est tout à fait semblable à celle donnée par la méthode du "cristal-virtuel" de NORDHEIM et MUTO (29); les résultats a) b) correspondent à l'apparition d'états localisés associés aux états liés des atomes A et B, tandis que le résultat b) est en accord avec les suggestions de PARMENTER (12) au sujet des corrections que l'on peut apporter à la théorie de NORDHEIM-MUTO. Bien que les calculs-machine de LANDAUER et HELLAND soient faits pour un cristal constitué de deux types différents

de potentiels rectangulaires, certains de leurs résultats peuvent être comparés à ceux des suites binaires infinies de fonctions delta de potentiel (de FAUKNER et KORRINGA). En particulier, les deux types de modèles mettent en évidence, d'une part, l'ensemble de bandes permises dans les énergies négatives, faites d'états localisés, d'autre part, la disparition de bandes interdites dans les énergies supérieures, par rapport au modèle binaire ordonné.

Avant de passer aux études de nos chaînes binaires aléatoires à puits rectangulaires, signalons les cas limites dans lesquels la nature des résultats peut être anticipée:

a) Le cas des "électrons fortement liés" (L 6) (THE TIGHT-BINDING APPROXIMATION) nous renseigne sur le caractère localisé des fonctions propres du cristal binaire AB: Si pour un atome A nous avons un niveau fortement lié, il ne sera pas, en général, commun avec celui d'un atome B (différent de A); aussi sur le cristal entier, la solution correspondante ne sera appréciable que sur les noeuds du réseau cristallin occupés par des atomes A; si ceux-ci sont en nombre $N/2$, on trouvera donc $N/2$ niveaux au voisinage de la valeur E_A . Ce raisonnement peut se faire également pour un niveau fortement lié E_B d'un atome B.

b) Le cas des "électrons presque libres" (ALMOST FREE ELECTRONS) (L.6), que l'on peut résoudre à partir de la "THEORIE DES PERTURBATIONS", nous renseigne sur la région des hautes énergies. On peut en effet, s'attendre à y rencontrer des bandes permises à N niveaux, si N est le nombre total d'atomes A et B dans le cristal désordonné; elles sont donc deux fois plus fourpées que si le cristal était ordonné, puisque, comme tel, ce dernier est formé de $N/2$ cellules-unités, et chaque bande comprend $N/2$ niveaux. Ceci explique la disparition des deux bandes interdites dans les énergies élevées quand on passe de l'ordre au désordre.

Entre ces deux cas extrêmes, il existe toute une zone d'énergie sur laquelle on ne peut rien prédire; nous nous efforcerons de l'étudier tout particulièrement.

LES CHAINES BINAIRES ALEATOIRES INDEFINIES

I - CHOIX DE LA FONCTION POTENTIEL $V(x)$.

Pour étudier le mouvement des électrons dans un alliage linéaire binaire, désordonné nous représentons l'énergie potentielle d'un électron par une séquence de puits rectangulaires, appartenant à deux types A et B.

Le jeu de "pile et face", bien connu en théorie probabiliste, fournit un exemple de sorties "au hasard" d'une succession binaire d'événements, il nous a servi de modèle pour le choix de différentes répartitions de puits dans la chaîne. Nous avons exclu les séquences dans lesquelles apparaissent de trop importants groupes à une seule catégorie de puits. Celles retenues, contiennent les deux catégories en "proportion égales".

Nous conservons ici les mêmes paramètres $(a, b, c, d, V_A \text{ et } V_B)$ de la fonction $V(x)$, que dans le cas du modèle binaire périodique.

La fonction $V(x)$, n'ayant pas de parité définie, les solutions ne peuvent plus être séparées en fonctions "symétriques" et "antisymétriques". Le problème s'avère, beaucoup plus délicat.

Si l'on donne une séquence désordonnée indéfinie, comment choisir l'origine des abscisses? D'autre part, une solution propre est bien déterminée lorsque l'on impose une valeur $\Psi(x_0)$ à la fonction et $\Psi'(x_0)$ à sa dérivée en un point particulier x_0 de l'axe des x . Une telle solution est forcément particulière. Pour avoir la solution générale, il faut donc déterminer une autre solution particulière, mais il faut être certain que cette dernière est linéairement indépendante de la première. Aussi le moyen d'en être sûr consiste à imposer les conditions:

$$\Psi(x_0) = 0, \quad \Psi'(x_0) = C_1 \quad (1)$$

pour l'une, et

$$\Psi(x_0) = C_2, \quad \Psi'(x_0) = 0 \quad (2)$$

pour l'autre.

Prenons par exemple l'origine $x = 0$ au centre d'un intervalle séparant deux puits de la séquence choisie. Le cal-

culateur Analogique ne peut donner la solution que dans la région de $x > 0$, $\psi_+(x)$, ignorant la solution $\psi_-(x)$ dans la région des x négatifs (celle-ci ne pouvant être déduite par symétrie de $\psi_+(x)$).

Cependant nous pouvons déjà obtenir des renseignements utiles en considérant notre modèle comme "SEMI-INFINI" dans la région des $x > 0$, la surface du cristal étant située en $x = 0$, il suffit d'y placer un mur infini de potentiel, pour que la fonction d'onde de l'électron se déplaçant dans un tel potentiel puisse être déterminée. On choisit, en effet les conditions initiales (1) seulement:

soit: $\psi_S(0) = 0$ et $\psi'_S(0) = 1$

les solutions propres $\psi_S(x)$ seront dans ce cas déterminées par le même critère que celui utilisé pour les fonctions $\psi_{1M}(x)$ des modèles périodiques.

II - MODELES BINAIRES DESORDONNES "SEMI-INFINIS"

Les valeurs numériques adoptées pour les paramètres de la fonction $V(x)$ sont les suivantes:

$$d = 2a = 2b = 2c = 4 \text{ \AA} \quad V_A = 10 \text{ eV} \quad V_B = 6 \text{ eV} \quad (\text{fig. 1})$$

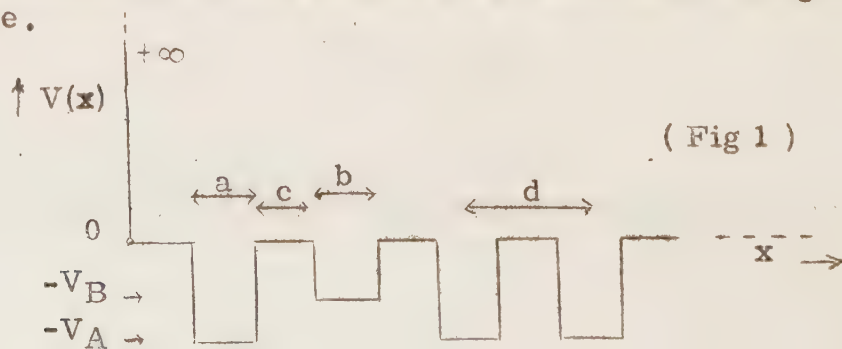
La séquence semi-infinie choisie est ici:

A A A B A B A A A A B B B A B B B B A B B A B A B B A A A B A B (∞)

Nous avons fait l'étude dans la gamme d'énergie - $10 \leq E \leq 30$ eV

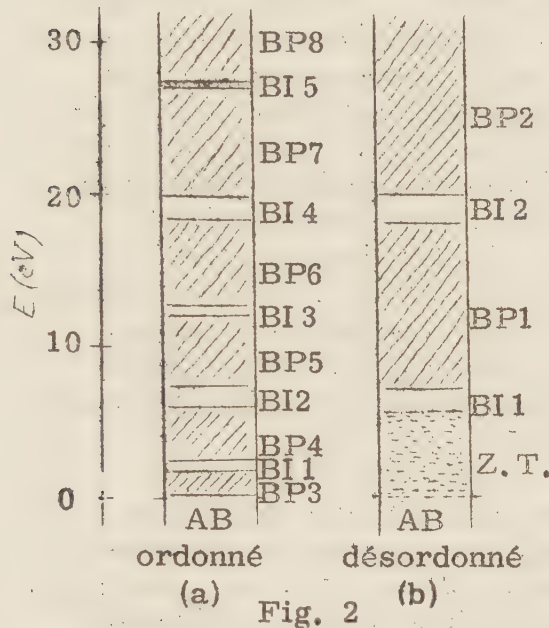
Le temps représente toujours la variable x , 1 seconde correspondant à 2 Å.

Les fonctions d'ondes $\psi_S(x, E_i)$ associées à chaque valeur E_i ont été successivement enregistrées graphiquement, et simultanément les différentes valeurs de E_i étaient enregistrées au cours du temps (voir la rubrique "Recueil des informations" dans le premier chapitre). Lorsqu'une fonction est divergente, c'est-à-dire que sa tension représentative atteint 100 Volts au bout de 2 secondes, l'enregistrement l'indique.



Dans une bande permise (BP) le "trait" inscrit sur le graphique a une longueur proportionnelle à celle de la chaîne des puits étudiés; dans une bande interdite (BI), les traits sont plus courts.

C'est ainsi que ces diagrammes énergétiques nous ont montré la structure de bande représentée sur la figure (2,b)



- Il apparaît une fraction de bande permise au-delà de 20 eV.
- Une bande interdite entre 18 et 20 eV.
- Au dessous de celle-ci une bande permise jusque vers 6,5 eV et une zone d'énergie (Z T), dans laquelle il y a des fonctions d'ondes acceptables, mais celle-ci est fractionnée par différents "vides" de largeurs variables.

Si nous nous reportons à la structure de bande du modèle binaire périodique étudié dans le chapitre précédent, qui correspond au cas de l'alliage AB parfaitement ordonné, nous pouvons faire les constatations suivantes:

- 1) Certaines bandes interdites ($E > 0$) du modèle AB ordonné ne figurent plus dans l'alliage désordonné; il s'agit en particulier: a) de la bande interdite séparant la 5e bande permise de la 6e; b) de la BI séparant la 7e BP de la 8e.
- 2) Par contre la BI séparant la 6e BP de la 7e est conservée dans l'alliage désordonné, en largeur et position (approximativement).
- 3) Il apparaît dans la structure électronique du modèle AB désordonné, un TYPE NOUVEAU de zone d'énergie qui n'entre ni dans la catégorie des bandes permises, ni dans celle des bandes interdites. Nous la détaillerons plus loin.

LES FONCTIONS D'ONDES $\psi_S(x)$

Avec l'observation des fonctions d'ondes $\psi_S(x)$ aux différents niveaux d'énergie, on obtient quelques renseignements utiles en vue de la discussion de ces premiers résultats. Nous avons reporté sur les figures 3, 4, 5 et 6 celles des fonctions, qui représentaient les allures les plus caractéristiques:

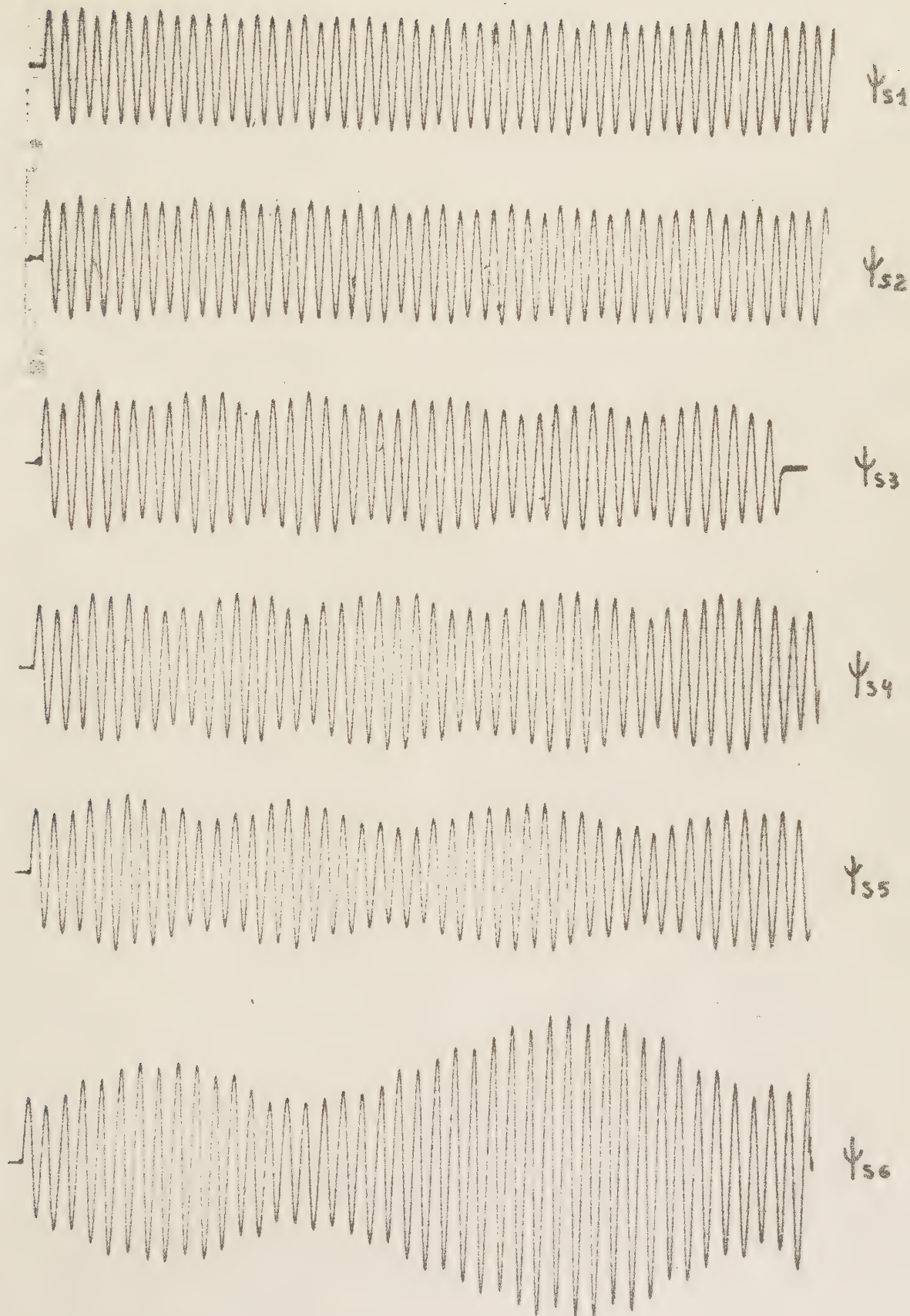
Les fonctions de, ψ_{S1} à ψ_{S6} (fig 3), appartiennent toutes à la bande permise supérieure (BP2) (fig 2b). Elles sont oscillatoires bornées, mais non périodiques; cela suffit pour les considérer comme acceptables (normalisation possible sur tout intervalle des x donné a priori).

Les deux fonctions Ψ_{S1} et Ψ_{S2} sont situées dans la partie centrale de cette BP. Il est curieux de constater, en les comparant à leur homologues Φ_1 et Φ_2 du modèle périodique pur A (chap II, fig 6), qu'elles sont très analogues. Les quatre fonctions Ψ_S suivantes sont situées dans la partie inférieure de la BP. Elles mettent, de plus en plus, en évidence des "paquets d'ondes" (ce terme de paquet d'onde n'a pas un sens rigoureux, mais est commode pour la description qualitative des formes des solutions), qui deviennent de plus en plus prononcés tout en étant plus étalés. C'est la même situation que l'on observait dans le cas périodique (avec alors la périodicité et les symétries). On remarque en particulier sur Ψ_{S5} quatre paquets d'ondes de dimensions différentes, mais qui s'écartent peu d'une valeur moyenne. Par contre (voir Ψ_{S6}), lorsque l'on est très près de la bande interdite (le niveau associé $E = 20$ eV), les différences deviennent plus prononcées. Si l'on compare Ψ_{S6} avec la fonction Φ_6 périodique, on voit qu'en valeur absolue, elles sont séparées par un intervalle énergétique de 0,5 eV, et qu'en position relative, elles sont toutes deux très près de la limite inférieure d'une bande permise.

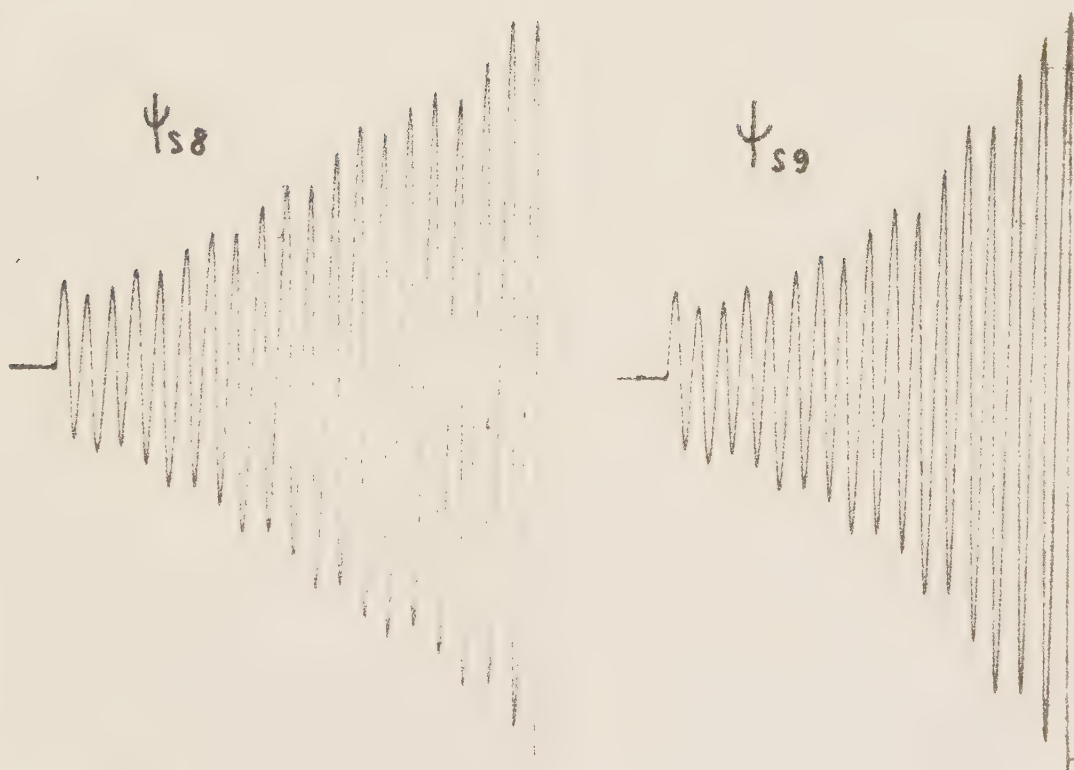
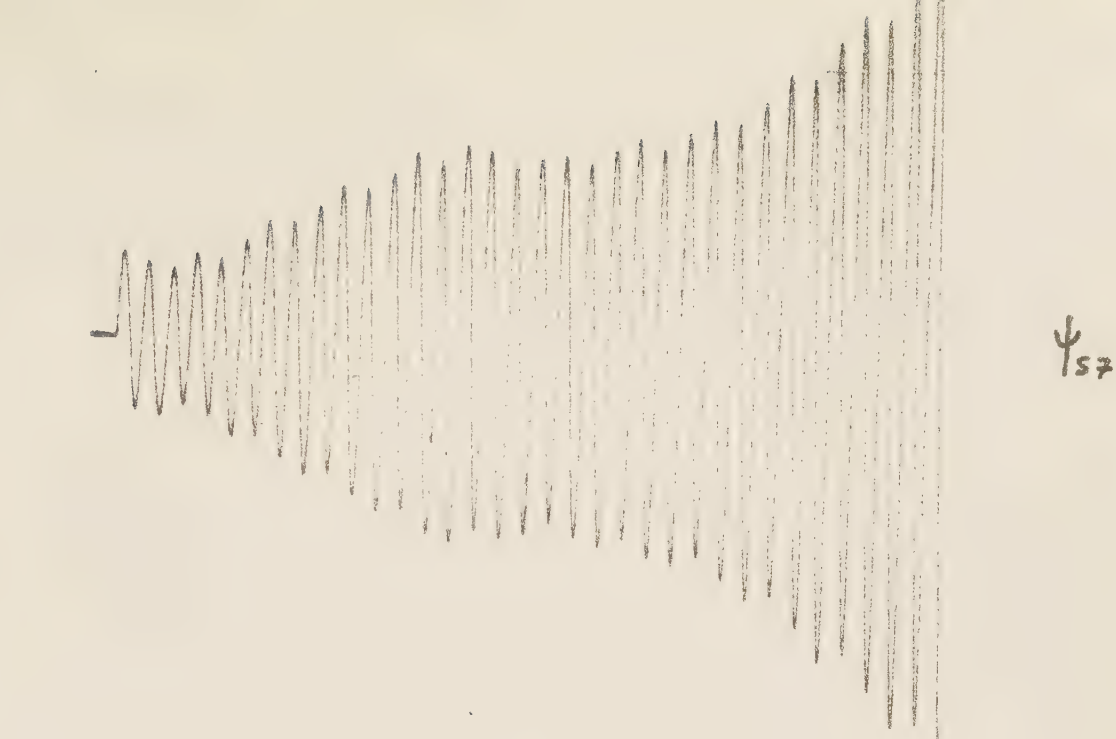
Dans la bande interdite qui suit (en se déplaçant dans le sens des E décroissants), les fonctions d'ondes divergentes sont représentées par trois d'entre elles Ψ_{S7} , Ψ_{S8} et Ψ_{S9} . Elles sont respectivement situées dans la partie supérieure, centrale et inférieure de la BI. On peut remarquer sur Ψ_{S7} comment la fonction après un passage quasi-stationnaire, se met à diverger exponentiellement. Les deux autres ressemblent beaucoup à leurs homologues du modèle périodique (Φ_8 ou Φ_9).

Les fonctions Ψ_{S10} (fig 4), Ψ_{S11} , Ψ_{S12} et Ψ_{S13} (fig 5) sont situées dans la bande permise suivante (BP1 fig 2b). La première Ψ_{S10} est dans la partie supérieure de la BP, tandis que Ψ_{S11} est dans la partie centrale. Au sujet de celle-ci il est intéressant de noter que, quoique bornée dans ce cas désordonné, elle conserve le souvenir du caractère divergent qu'elle aurait eu si la chaîne était parfaitement ordonnée: son énergie associée, $E = 12,5$ eV, est juste placée au niveau d'une bande interdite BI3 (fig 2a) du modèle binaire périodique. Les fonctions Ψ_{S12} et Ψ_{S13} sont situées dans la partie inférieure de la bande BP1. On voit apparaître, les paquets d'ondes dissymétriques et on peut comparer la déformation de la fonction Ψ_{S13} par rapport à son homologue Φ_{16} périodique.

Après avoir traversé la bande interdite suivante BI1 (fig 2b), pour laquelle deux de ses fonctions divergentes, Ψ_{S14} et Ψ_{S15} sont présentées sur la figure 5, nous abordons "la" zone énergie ZT , qui n'a pas d'homologue dans les modèles périodiques, que nous appelons "zone de transition". Nous y rencontrons des groupes de fonctions divergentes, qui alternent avec des groupes de fonctions bornées. Parmi ces dernières nous en avons représenté trois Ψ_{S16} , Ψ_{S17} et Ψ_{S18} (fig; 6).



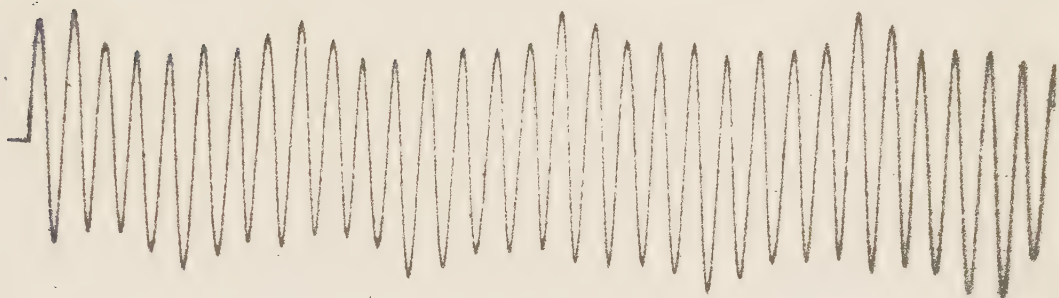
- Fig. 3 -



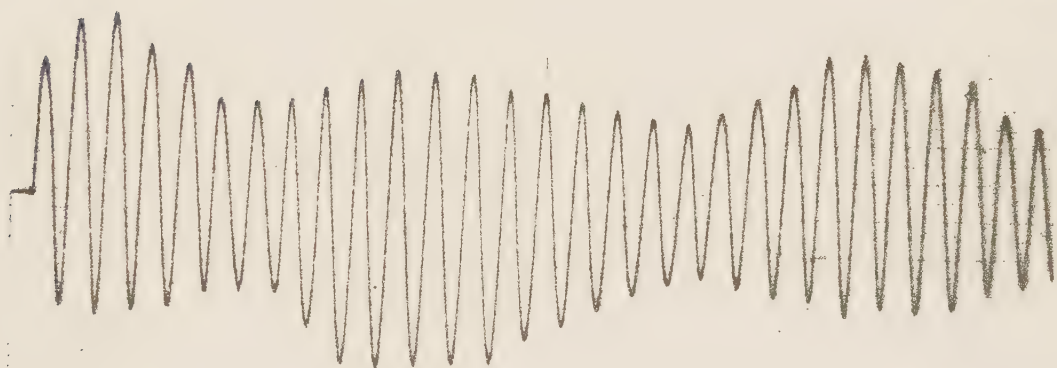
- Fig 4 -



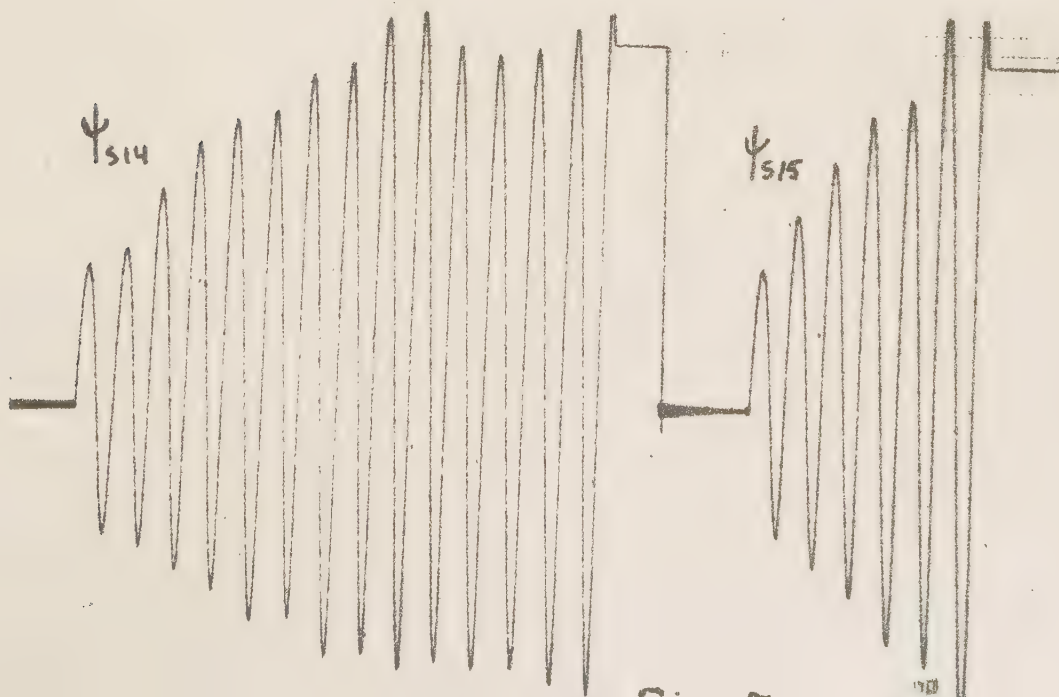
ψ_{S11}



ψ_{S12}



ψ_{S13}



ψ_{S14}

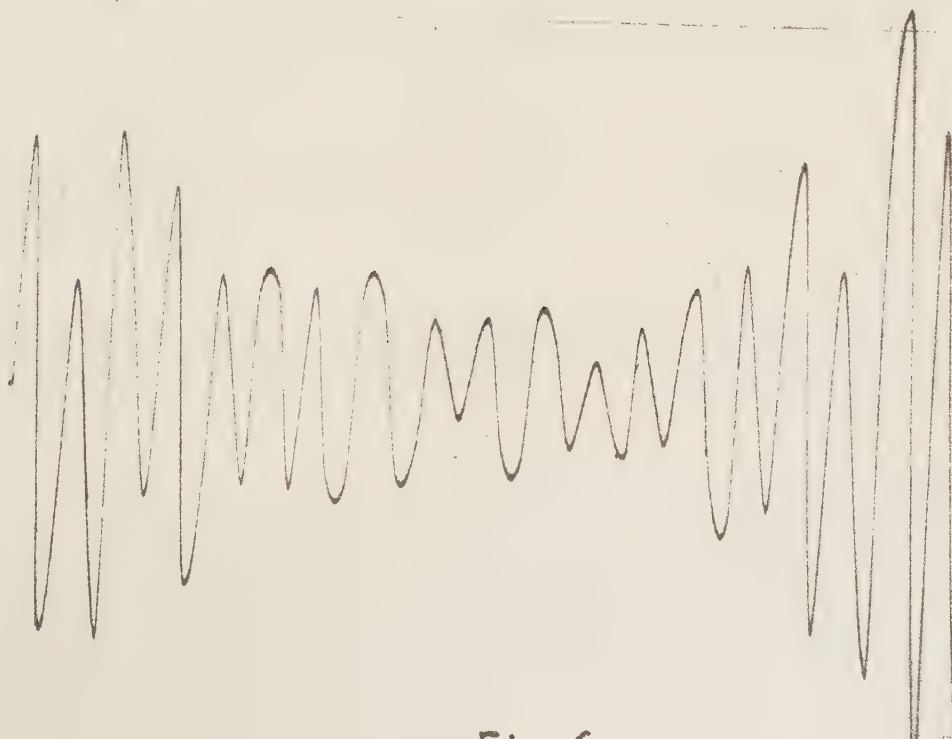
ψ_{S15}



Ψ_{516}



Ψ_{517}



Ψ_{518}

Elles sont fortement déformées par rapport à leurs homologues périodiques; on peut même dire qu'elles sont "transformées". On peut remarquer le caractère précaire de leur stabilité.

Une telle zone avait déjà été mise en évidence dans les modèles à puits de potentiel rectangulaires désordonnés de LANDAUER et HELLAND (réf 11); ils la qualifièrent de "presque interdite" (ALMOST FORBIDDEN). Sur notre exemple cette région ZT s'étend approximativement depuis $E = 0$ jusque vers 10 eV . Elle correspond relativement au modèle AB ordonné, aux troisième et quatrième bandes permises.

C'est sur ce domaine d'énergie que nous porterons notre attention désormais.

Nous avons reproduit sur la figure 2bis, le "diagramme de traits", dont nous avons donné la description de principe antérieurement. La zone d' énergie explorée s'étend depuis -3 à $+10 \text{ eV}$.

Nous voyons ainsi la structure de la zone de transition ZT ou "Presque-interdite" du modèle semi-infini désordonné, à séquence α_0 . Dans la partie supérieure du diagramme les fonctions restent bornées sur toute l'étendue de l'intervalle des x , qui correspond à la suite des 32 puits: nous sommes dans la BP 2 (fig 2b). Vers $6,5 \text{ eV}$ (fig 2bis), les traits deviennent rapidement plus courts, on passe aux fonctions divergentes de la bande interdite, désignée par BI1 (fig 2b) les traits du centre de cette bande (à $5,5 \text{ eV}$) ont une longueur qui correspond au $1/5$ de la longueur totale (c'est-à-dire l'équivalent de 5 puits $x = 5d$).

En diminuant E , on traverse deux bandes où les fonctions restent bornées sur tout l'intervalle des x fixé. Puis à nouveau c'est une zone interdite, où les fonctions divergent fortement; vers $1,2 \text{ eV}$ on retrouve un petit groupe de fonctions bornées.

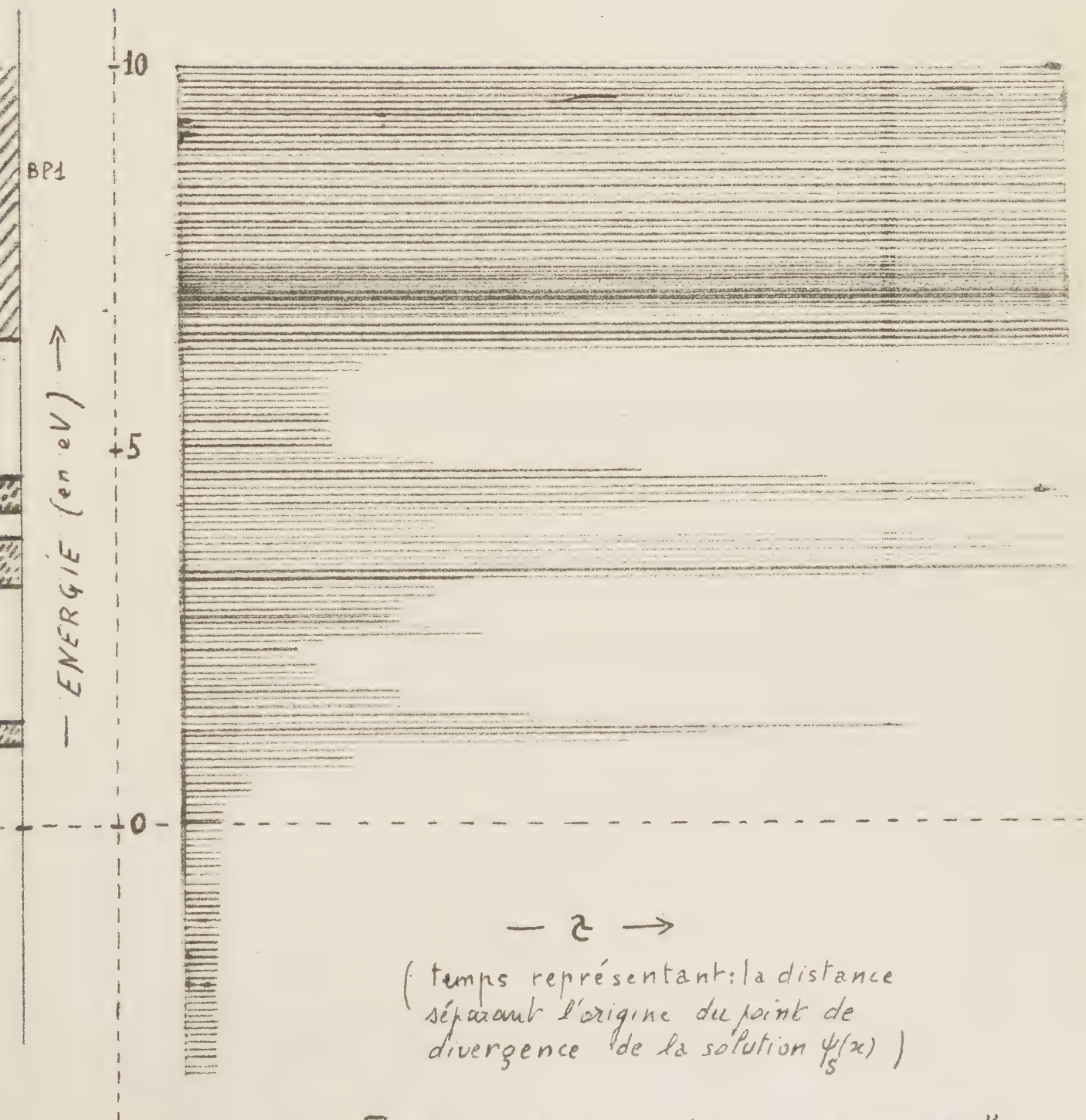
Au-dessous de $+1 \text{ eV}$, jusqu'à -3 eV , les fonctions d'ondes deviennent de plus en plus fortement divergentes: les traits correspondants ont une longueur égale à d , soit un puits.

On peut noter, ici, que d'une façon générale la largeur des traits des centres des bandes interdites va en diminuant lorsque l'on passe d'une BI à une autre située à un niveau d'énergie plus basse.

Il est à noter que ces longueurs de traits n'ont pas un caractère absolu. En effet, si l'on augmente la valeur initiale $\Psi'(0)$, la fonction d'onde se trouve multipliée par une constante (affinité) et les traits se raccourcissent; si l'on diminue la valeur $\Psi'(0)$, c'est le contraire qui se produit. Toutefois la comparaison de leurs longueurs "relatives" permet d'obtenir de précieux renseignements.

Pour étudier l'influence d'un réarrangement des puits, on considère la nouvelle séquence α'_0 ; il suffit de conserver les valeurs initiales identiques dans les deux études α_0 et α'_0 . Il faut cependant remarquer que la largeur des bandes de la zone presque interdite ne peut être donnée avec une aussi bonne précision que pour les énergies plus élevées.

Seules les localisations des parties centrales des bandes peuvent être assurées.



- Fig 2 bis - LA zone "PRESQUE-Interdite".

III. LES MODELES BINAIRES ALEATOIRES INFINIS

1^o PRINCIPE DE LA RESOLUTION.

Dans l'exemple précédent, nous avons étudié la structure de bande d'énergie d'un alliage désordonné semi-infini, par la méthode que nous avons utilisée dans les bandes interdites, la divergence des fonctions était très rapide, c'est-à-dire que quelques dizaines de puits, et souvent moins, surtout dans les faibles valeurs de E , suffisaient pour repérer la nature permise ou interdite d'une valeur de l'énergie. Nous avons pu déterminer la structure de bande de la séquence (α_n) par l'étude des solutions $\Psi_S(x)$ à valeurs initiales $\Psi_S(0) = 0$, $\Psi'_S(0) = \text{constante}$

Pour étudier maintenant une séquence infinie, pour les $x > 0$ et les $x < 0$, toujours sous l'approximation de la "Divergence rapide des fonctions d'ondes des bandes interdites", il nous faut procéder de la façon suivante:

Soit la suite désordonnée infinie, écrite pour 64 puits, (∞) :

BBABABBBABAABAAABBAABAAAABBAABABABABBAABBBBABAABBBABBBABABAAAABABAA

$$\leftarrow (\alpha_2) - \quad \quad \quad \begin{array}{c} \uparrow \\ 0 \\ (\lambda = 0) \end{array} \quad \quad \quad - (\alpha_1) \rightarrow$$

On ne peut placer l'origine $x = 0$ à l'extrémité gauche de la chaîne, si non on est ramené au problème étudié précédemment; il faut prendre l'origine au milieu de la chaîne. Elle se trouve décomposée; en deux parties $\alpha_1 = \text{ABABB} \dots$ pour $x > 0$, décrite dans le sens des x croissants et $\alpha_2 = \text{BAEAA} \dots$ pour $x < 0$, décrite dans le sens contraire. La solution $\Psi(x)$ pour la séquence complète, pourra être obtenue à la machine si l'on résoud l'équation d'onde, une fois avec la séquence α_1 et une fois avec la séquence α_2 . Les solutions obtenues seront ainsi, respectivement, la partie positive $\Psi_+(x)$ et la partie négative $\Psi_-(x)$ de la fonction $\Psi(x)$, sous réserve qu'elles satisfassent les conditions de continuité au point $x = 0$.

c'est-à-dire :

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+(0) &= \Psi_-(0) \\ \Psi'_+(0) &= \Psi'_-(0) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Or ces conditions seront automatiquement réalisées si l'on prend la précaution d'imposer les mêmes conditions initiales aux solutions

 Ψ_+ et Ψ_-

En choisissant:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+(0) &= \Psi_-(0) = \Psi(0) = 0 \\ \Psi'_+(0) &= \Psi'_-(0) = \Psi'(0) = C_1 \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

on obtient, par double résolution (une pour α_1 l'autre pour α_2), une première solution particulière:

$$\Psi_1(x) = \begin{cases} \Psi_{+1}(x), & \text{si } x > 0 \\ \Psi_{-1}(x), & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (4)$$

et en imposant les conditions:

$$\left. \begin{aligned} \Psi_+(0) &= \Psi_-(0) = C_2 \\ \Psi'_+(0) &= \Psi'_-(0) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

on obtient une deuxième solution particulière, linéairement indépendante de la première, soit:

$$\Psi_2(x) = \begin{cases} \Psi_{+2}(x), & \text{si } x > 0 \\ \Psi_{-2}(x), & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (6)$$

et la solution générale pour la séquence α sera:

$$\Psi(x) = \lambda_1 \cdot \Psi_1(x) + \lambda_2 \cdot \Psi_2(x) \quad (7)$$

ou λ_1 et λ_2 sont deux constantes arbitraires, c'est-à-dire:

$$\Psi(x) = \begin{cases} \lambda_1 \Psi_{+1}(x) + \lambda_2 \Psi_{+2}(x), & \text{si } x > 0 \\ \lambda_1 \Psi_{-1}(x) + \lambda_2 \Psi_{-2}(x), & \text{si } x < 0 \end{cases} \quad (8)$$

Pour qu'un niveau d'énergie soit permis il faut qu'au moins l'une des deux solutions $\Psi_1(x)$ et $\Psi_2(x)$, reste bornée. Mais à son tour, une solution particulière $\Psi_i(x)$, $i = 1$ ou 2 , ne sera bornée que si, et si seulement, ses deux parties $\Psi_{+i}(x)$ et $\Psi_{-i}(x)$ le sont à la fois.

Dans la pratique, nous aurons donc à faire quatre résolutions, pour chacune des valeurs E_k de l'énergie du domaine à étudier. Chacun des quatre types de solutions donne un ensemble de niveaux d'énergie permis,

respectivement: $\mathcal{E}_{+1}$ pour Ψ_{+1} , $\mathcal{E}_{-1}$ pour Ψ_{-1} , $\mathcal{E}_{+2}$ pour Ψ_{+2} et $\mathcal{E}_{-2}$ pour Ψ_{-2} . L'ensemble $\mathcal{E}$ des niveaux permis de la séquence α complète sera définie par la relation:

$$\mathcal{E} = (\mathcal{E}_{+1} \cap \mathcal{E}_{-1}) \cup (\mathcal{E}_{+2} \cap \mathcal{E}_{-2}) \quad (9)$$

où les symboles $\cup$ et $\cap$ désignent respectivement les opérations "d'Union" et d'"Intersection" de la "Théorie des Ensembles".

RESULTATS

Nous avons utilisé cette méthode pour la séquence de puits (α) en conservant aux paramètres a , b , c , d , V_A et V_B , les mêmes valeurs numériques, que dans le modèle précédent. Les quatre structures énergétiques partielles $\mathcal{E}_{+1}$, $\mathcal{E}_{-1}$, $\mathcal{E}_{+2}$ et $\mathcal{E}_{-2}$ sont représentées graphiquement sur la figure 7. La zone d'énergie étudiée s'étendant de 0 à 7 eV, correspond à la zone de transition ZT.

Certains niveaux, sont figurés en pointillés car il est difficile d'évaluer la largeur de la bande correspondante; les fonctions y sont bornées sur tout l'intervalle de définition des x , mais leurs amplitudes sont très élevées.

La figure 7 montre également les ensembles, $(\mathcal{E}_{+1} \cap \mathcal{E}_{-1})$ et $(\mathcal{E}_{+2} \cap \mathcal{E}_{-2})$ qui correspondent respectivement aux états des fonctions particulières permises $\Psi_1(x)$ et $\Psi_2(x)$.

Enfin l'ensemble des niveaux $\mathcal{E}$ est la réunion des deux ensembles précédents, c'est-à-dire la structure complète des niveaux d'énergie de la séquence.

REMARQUES ET CONCLUSIONS

Les structures $\mathcal{E}_{+1}$ et $\mathcal{E}_{-1}$ qui correspondent aux fonctions à valeurs initiales $\Psi(0) = 0$, $\Psi'(0) = C$ peuvent être identifiées à des structures énergétiques de deux modèles désordonnés semi-infinis, les puits étant répartis suivant la séquence α_1 pour l'un et α_2 pour l'autre. En comparant ces deux structures, on remarquera combien cette zone ZT est fortement sensible au réarrangement des puits. Les "sous-bandes" permises sont déplacées, plus ou moins élargies dans la partie centrale entre 3 eV et 5 eV. Plus bas, les bandes sont encore plus modifiées, certaines sont fractionnées, d'autres disparaissent où apparaissent. Revenons à la séquence α , ses deux composantes α_1 et α_2 ont été choisies, dans cet exemple, de façon à ce que l'une présente le "désordre

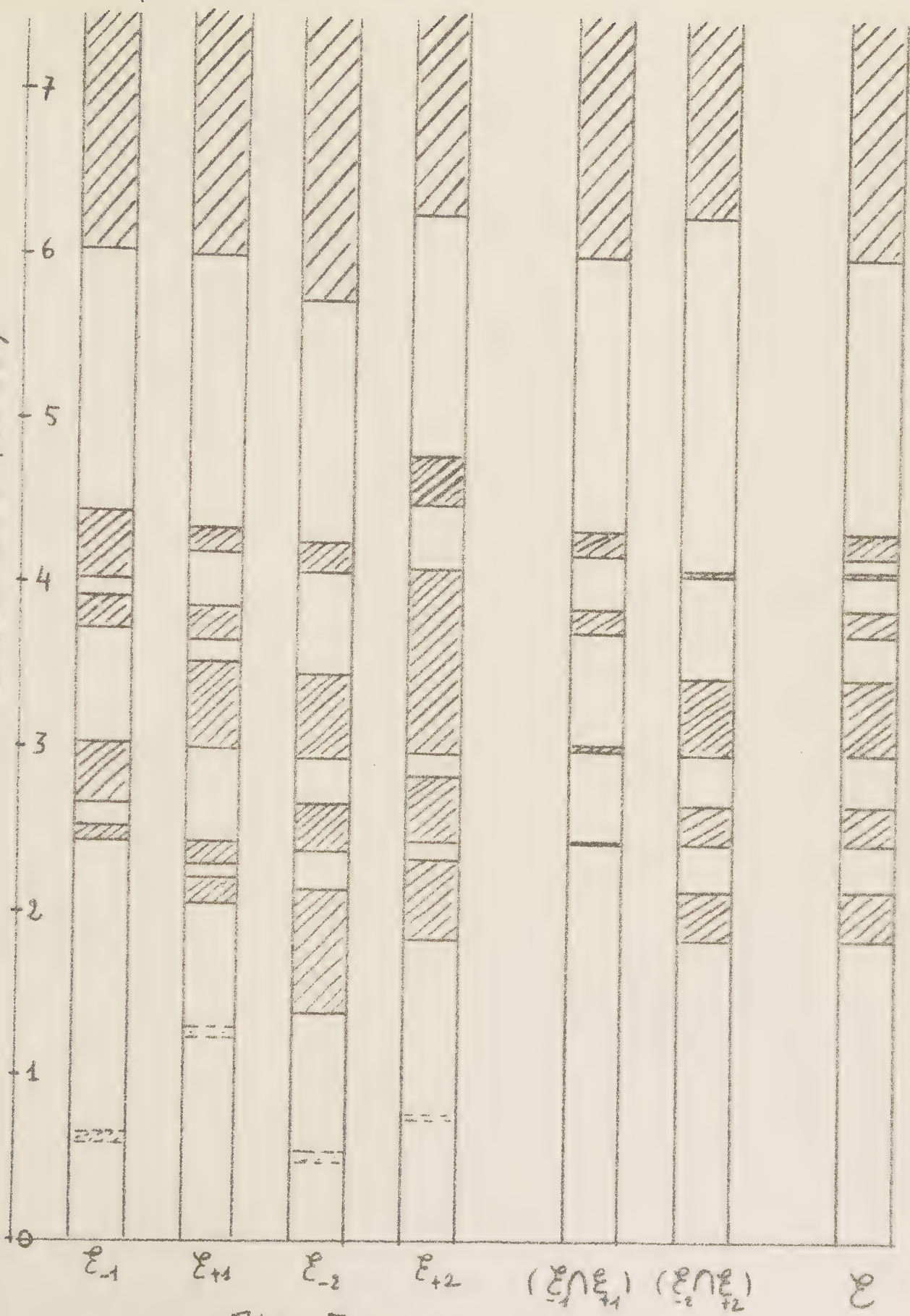
complémentaire" de l'autre; c'est-à-dire que si le n° puits de α_1 à partir de l'origine, est du type A; le n° puits de α_2 sera du type B, et réciproquement, tout puits B est remplacé par un A, quelque soit $n = 1, 2, \dots, 32$. Ainsi, les deux séquences sont du même type: puisque nous avons choisi pour α_1 l'égalité des concentrations entre les puits A et B, et qu'elle ne contient pas de groupe formé de plus de 4 puits de la même catégorie, il en sera de même pour sa complémentaire. Ce qui permet de dire que la structure de la zone "presque interdite" est en quelque sorte une "structure moyenne" des séquences aléatoires du type représenté par α_1 et α_2 .

On observe ainsi sur la structure Σ ,
 LA LOCALISATION "LA PLUS PROBABLE" des sous-bandes permises de la zone de transition associée au modèle étudié. Il ne faudrait pas cependant considérer l'expression "la plus probable" au sens strict de la théorie des Probabilités, étant donné que des renseignements statistiques ne pourraient être envisagés sérieusement, que dans une étude comportant un TRES GRAND NOMBRE de séquences différentes. Toutefois nous avons fait des essais sur une dizaine de répartitions différentes et nous avons constaté que dans la zone d'énergie, qui va de 2 à 5 eV, il y a toujours quatre ou cinq sous-bandes, comme dans le cas (α_0) (fig 2bis).

Par contre la partie inférieure de cette zone ZT est extrêmement sensible à toute modification des puits et l'on ne peut espérer en donner une structure moyenne.

Au sujet des fonctions d'ondes, le comportement général décrit sur l'exemple de la séquence (α_0) semi-infinie se retrouve, quand on traverse les différentes bandes permises et interdites. Précisons la zone de transition. Les fonctions d'onde sont fortement sensibles au facteur "aléatoire" de la séquence. Toutefois dans la région centrale de la ZT, il existe quelques sous-bandes préférentielles de niveaux dans lesquelles les fonctions d'ondes acceptables sont encore relativement "stables". Une modification dans l'arrangement des puits les transforme, mais l'"instabilité" pour elles, est beaucoup moins grande dans la partie inférieure (voisine de $E = 0$) de la ZT. Dans cette dernière région, les amplitudes sont bien plus élevées; il est caractéristique de remarquer que sur les niveaux, entourant $E = 0$, les fonctions d'onde présentent des parties stables s'étendant sur un groupe de quelques puits, tandis qu'au-delà, la divergence est très accusée. Il semble que les fonctions d'ondes ne puissent rester stables si l'on allonge la séquence indéfiniment. Ceci est plus évident encore dans les énergies négatives où nous n'avons jamais réussi à obtenir des fonctions stables, pour des longueurs de chaînes aléatoires supérieures à une trentaine de puits.

ENERGIE (en eV)



Au sujet de la méthode reposant sur le "critère de divergence des solutions dans les bandes interdites", nous conclurons en disant que si elle est commode et suffisamment précise pour déterminer la structure de bandes des modèles périodiques, purs ou binaires, ainsi que la structure des bandes pour les énergies situées au-dessus de la zone de transition des alliages binaires aléatoires, elle ne suffit plus pour déterminer avec précision les largeurs des sous-bandes permises de cette zone de transition. Aussi, dans les parties à venir, nous emploierons la méthode du "dénombrement de zéros" ("NODE COUNTING"), citée dans l'introduction pour préciser la structure interne de la zone de transition que nous avons mise en évidence.

Chapitre Troisième (suite)

PARTIE II

LES CHAINES BINAIRES ALEATOIRES FINIES

I. Méthode du "DENOMBREMENT des NOEUDS" • Densité d'état

II. MODELE ALEATOIRE A SIX ATOMES • Localisation des niveaux d'énergie sur une première séquence aleatoire - Répartition de la "densité de probabilité" - Etude de séquences "complémentaires"

CONCLUSIONS .

LES CHAINES BINAIRES ALEATOIRES FINIES

I - CHOIX DU MODELE

Pour décrire le mouvement des électrons dans un potentiel binaire à puits rectangulaires; nous ferons appel à la méthode du "dénombrement de noeuds" des solutions de l'équation d'onde. Avant d'en exposer le principe et l'adaptation à la résolution-machine, précisons la fonction potentiel $V(x)$.

Soit L la longueur de la chaîne finie. Nous la divisons en N intervalles égaux de longueur d ; un puits de potentiel, A ou B, est centré dans chacun d'eux. Nous obtenons ainsi des "cellules" A ou B symétriques. Nous demandons à la séquence de contenir ces deux types de cellules en proportions égales, ou très voisines.

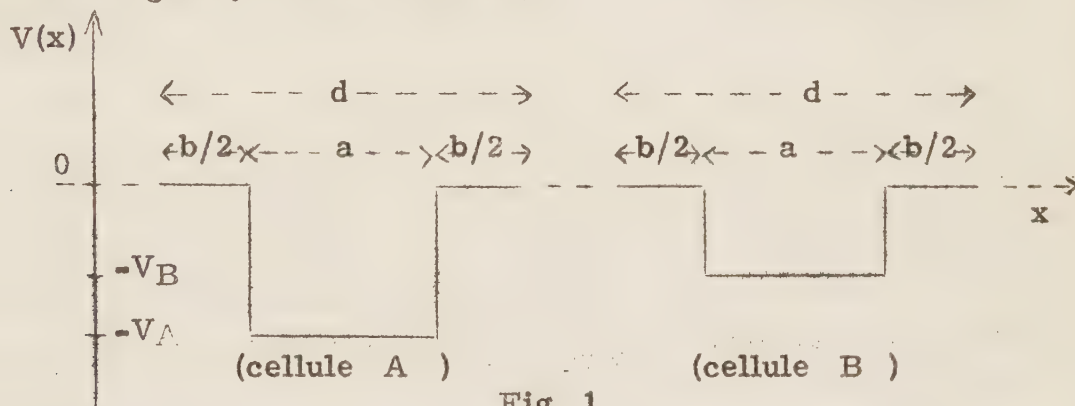


Fig. 1

Nous choisissons de différencier les deux catégories de puits seulement par leurs profondeurs V_A et V_B .

Les solutions propres et valeurs propres de l'équation de SCHRODINGER.

$$\Psi''(x) + \frac{2m}{\hbar^2} [E - V(x)] \cdot \Psi(x) = 0 \quad (1)$$

seront déterminées par les conditions aux limites suivantes:

$$\Psi(0) = \Psi(L) = 0 \quad (2)$$

Ces conditions sont d'un emploi très aisé sur le calculateur analogique, pour localiser les niveaux discrets. - Et, malgré les objections faites à leur sujet par certains auteurs (Réf. 11), il ne semble pas qu'elles puissent masquer, plus que les "conditions aux

limites périodiques" les effets dûs au caractère "aléatoire" du modèle (les objections concernent les "états de surface"). Toutefois, l'emploi des "conditions aux limites périodiques", est possible sur la machine mais au prix d'un supplément de tests pour contrôler leur obtention.

Nos conditions (2) reviennent physiquement à introduire un mur parfaitement rigide, c'est-à-dire une marche de potentiel infiniment élevée, aux points d'abscisses $x = 0$ et $x = L$.

Nous avons en premier lieu retenu la séquence binaire aléatoire, désignée par S_1 :

A B A B B A A B B B B A B A A B B B A B B A B A A (S_1)

La fonction $V(x)$ correspondante est schématisée sur la figure 2.

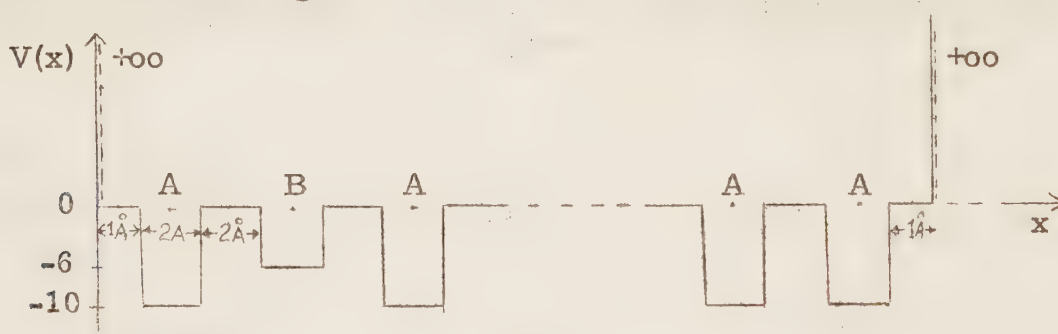


Fig. 2

Pour les paramètres intervenant dans cette fonction $V(x)$ nous avons pris les valeurs numériques suivantes:

$$V_A = 10 \text{ eV}, \quad V_B = 6 \text{ eV}$$

$$a = b = 2c = 2 \text{ \AA}$$

II - PROCÉDE DE DETERMINATION DES FONCTIONS ET VALEURS PROPRES.

1°) Pour la zone d'énergie choisie

$$0 < E < 10 \text{ eV}$$

le calculateur analogique donne pour chaque valeur de E une solution réelle de l'équation (I) bien déterminée par l'affichage des valeurs initiales

$$\Psi(0) = 0, \quad \Psi'(0) = \text{Constante} \neq 0 \quad (3)$$

Parmi les solutions il nous faut retenir celles qui satisfont les conditions (2), et d'autre part numéroté les "états" propres associés. Cette opération s'appuie sur une propriété, que l'on établit en Mécanique Quantique, commune à toute une catégorie de problèmes à une dimension, présentant des états d'énergie quantifiés, à savoir que dans le n° état propre, la fonction d'onde associée présente $(n - 1)$ "points nodaux" (dans ce dénombrement les deux zéros de $\psi(x)$ pour $x = 0$ et $x = L$ ne sont pas comptés parmi les "noeuds").

Lorsque pour une valeur particulière de E la solution satisfait $\psi(L) = 0$, nous comptons le nombre de fois qu'elle s'annule dans l'intervalle $0 < x < L$. (intervalle ouvert); si ν est ce nombre nous dirons que l'état correspondant est le $(\nu + 1^{\text{ème}})$, la fonction et la valeur propre associée seront respectivement désignées par $\psi_{\nu+1}$ et $E_{\nu+1}$.

2°) Dans une première étude nous avons cherché à déterminer la fonction densité d'états (nombres d'états) $q(E)$ qui pour une valeur de E_i donnée, indique le nombre de niveaux d'énergie $< E_i$ associé à la séquence S_1 de 25 atomes.

Pour ce faire nous avons, lors de la programmation de la résolution automatique analogique, imposé à E de prendre une centaine de valeurs équidistantes dans l'intervalle de 10 eV choisi. Il suffisait de compter les noeuds sur les enregistrements graphiques des courbes représentatives des solutions (propres ou non), pour obtenir la valeur de $q(E_i)$ correspondant à E_i .

RESULTATS

La structure des niveaux-d'énergie concernant cette séquence S_1 se présente comme suit (fig. 3).

- Dans une zone d'énergie s'étendant de 0 à 4,8 eV apparaît une distribution irrégulière de niveaux dans laquelle aucun groupement ne peut être réalisé de façon définitive, à première vue.

- Dans une zone qui s'étend de 6 à 10 eV les niveaux se distribuent de façon bien plus régulière; la fonction $q(E)$ croît d'une manière qui rappelle celle des fonctions de densité d'états des modèles périodiques.

- Entre ces deux zones, se trouve un intervalle dans lequel on ne rencontre aucun niveau d'énergie. La fonction $q(E)$ présente un palier très net. Cette bande d'énergie interdite s'étend de 4,8 à 6 eV environ (fig 3).

CONCLUSIONS

Comme dans l'étude précédente sur les modèles désordonnés infinis, nous retrouvons, sur cet exemple de modèle fini, une structure de bandes que l'on peut répartir en trois catégories: les "PERMISES", les "INTERDITES" et la "BANDE DE TRANSITION" que nous qualifierons de "quasi-permise" car les niveaux permis s'y répartissent au gré du désordre qui règne le long de la chaîne; on peut dans cette zone grouper les niveaux en "sous-bandes", mais leurs largeurs respectives et celles des "vides" les séparant, sont mal définies et nous avons constaté combien elles étaient sensibles à tout réarrangement des puits de la chaîne.

Cependant la bande interdite (4,8 - 6,2 eV) a une largeur et une localisation équivalentes à celles rencontrées dans nos modèles indéfinis. Ce qui permet de penser qu'à partir d'un certain nombre N d'atomes de la chaîne ses limites sont proches de celles que l'on atteint quand N tend vers l'infini. Cette remarque nous a suggéré de chercher à montrer comment se constitue la "zone de transition" au fur et à mesure que la chaîne s'allonge, c'est-à-dire d'analyser les modes de rassemblement des niveaux lorsque l'on passe d'une chaîne de N atomes à une chaîne de $N + 1$ atomes, puis $N + 2$, etc...

Pour réaliser cet objectif nous chercherons à localiser les niveaux d'énergie plus précisément que par la fonction $q(E)$ car un point du graphe correspondant ne désigne pas un niveau, mais plutôt, par la valeur de son ordonnée, le nombre d'états situés au-dessous de la valeur correspondante de l'énergie indiquée en abscisse. Cette étude sera faite dans le chapitre suivant, en commençant par un exemple de chaîne à six atomes sur laquelle on montre les possibilités offertes par le Calculateur Analogique pour la détermination des fonctions et valeurs propres et de diverses densités de probabilité, associées.

96

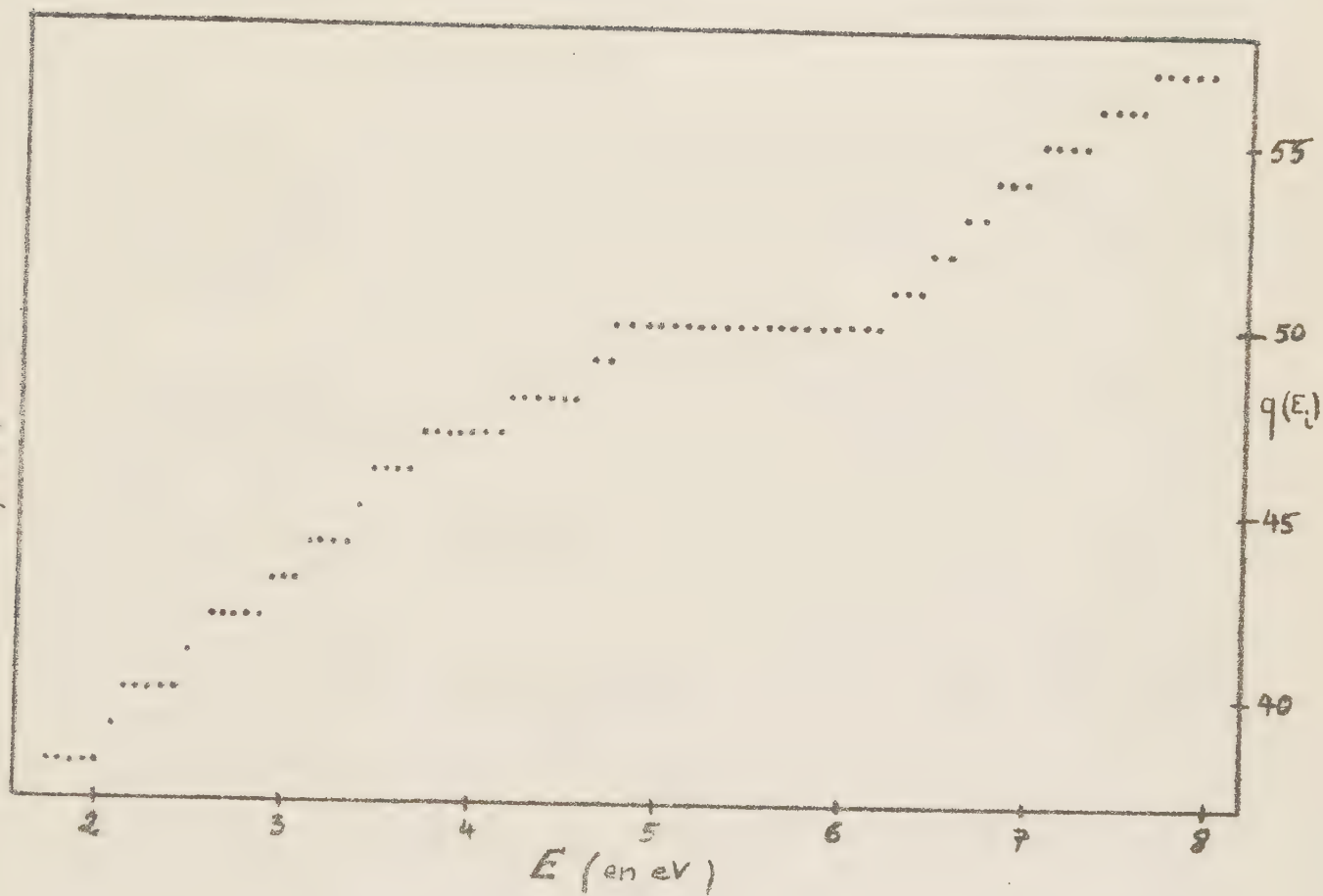


Fig. 3 - Exemple de fonction densité d'états pour une séquence aléatoire binaire de 25 atomes, dans une zone d'énergie où elle présente un palier caractéristique d'un "vide".

III - ETUDE DU GROUPEMENT DES NIVEAUX D'ENERGIE EN BANDES AU COURS DE LA FORMATION D'UN CRISTAL BINAIRE UNIDIMENSIONNEL DESORDONNE

PROCEDE DE LOCALISATION DES NIVEAUX PROPRES D'ENERGIE

Comme précédemment nous divisons l'intervalle d'énergie ΔE choisi pour l'étude en cent parties égales. Ces valeurs E_i ($i = 1, 2, \dots, 100$) se trouvent ainsi distantes de $e_i = E_{i+1} - E_i = \Delta E/100$. Soit E_i une valeur (affichée sur la machine) pour laquelle la résolution de l'équation de SCHRODINGER vient de s'achever, fournissant une solution $\psi_i(x)$:

a) Ou bien $\psi_i(L) = 0$ et cette solution est une fonction "acceptable", et de ce fait E_i est la valeur propre associée, dès lors le comptage des noeuds de $\psi_i(x)$ permet de donner à E_i son "rang" dans la suite des niveaux permis.

b) Ou bien $\psi_i(L) \neq 0$, et dans ce cas la solution est à rejeter cependant nous comptons tout de même les zéros: s'ils sont en nombre égal à celui de la solution précédente $\psi_{i-1}(x)$, il n'y a pas de niveaux dans l'intervalle e_{i-1} et le calcul se poursuit avec une nouvelle valeur E_{i+1} . Si le nombre de zéros a augmenté de une ou plusieurs unités, c'est que cet intervalle contient un nombre de niveaux égal à cette augmentation. Dans ce cas il faut subdiviser à son tour cet intervalle e_i en n parties égales et opérer pour celui-ci comme nous le faisons pour ΔE et ainsi les niveaux sont à leur tour déterminés, avec une précision de $\Delta E/100$, par exemple. Si l'on désirait une précision plus grande, on peut régler encore E .

Nous avons ainsi étudié d'abord une chaîne "courte" composée de six atomes (puits), trois de chacune des deux catégories (A) et (B) répartis de façon aléatoire, puis sur différents modèles de chaînes plus longues. Partant de la connaissance des fonctions d'onde il nous était possible de déterminer diverses quantités, telles que la variation de la densité de probabilité de présence d'un électron le long de la chaîne.

LE MODELE A SIX ATOMES

Nous nous proposons de déterminer les solutions propres et les valeurs propres de l'équation de SCHRODINGER indépendante du temps:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2 \Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E \Psi \quad (1)$$

dans laquelle la fonction énergie potentielle, pour un électron se déplaçant dans la séquence "A B A B B A" à l'allure représentée graphiquement sur la figure 1.

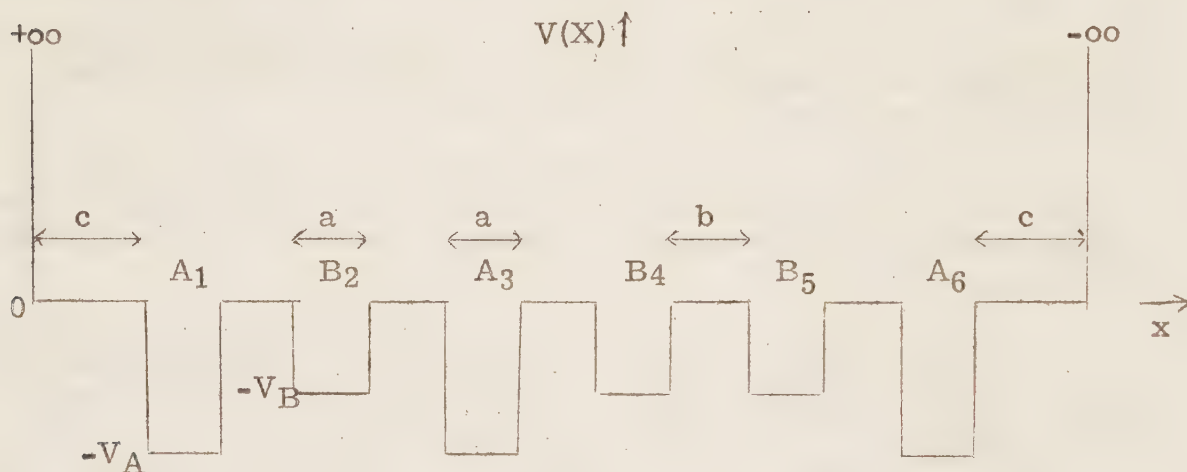


Fig. 1

Les valeurs choisies pour les paramètres sont les suivantes:

$$a = b = 2 \text{ \AA}, \quad c = 1,33 \text{ \AA}, \quad V_A = 10 \text{ eV} \text{ et } V_B = 6 \text{ eV}$$

la séquence ci-dessus sera désignée par le symbole: $S_1^{(6)}$

Nous avons fixé le domaine de variation de l'énergie à l'intervalle

$$0 < E < 10 \text{ eV}$$

PRESENTATION DES RESULTATS

Parmi les solutions (réelles) fournies par la machine, pour les différentes valeurs de l'énergie, neuf d'entre elles satisfont aux conditions aux limites imposées (à savoir $\Psi(0) = \Psi(L) = 0$). Ces fonctions propres seront désignées par $\Psi_i(x)$ et les valeurs associées de l'énergie, respectivement par E_i . L'indice inférieur "i" indique le rang de l'état propre correspondant.

Les différentes solutions stationnaires que nous avons enregistrées sont reproduites sur les figures 2, 3 et 4. Les niveaux permis sont représentés sur la figure 14.

La figure 5 montre la répartition de la densité de probabilité le long de la chaîne pour les 7°, 8° et 9° états.

Enfin, sur les figures 6, 7 et 8, nous avons schématisé, pour chacun des états, cette répartition de la densité de probabilité en n'y faisant figurer que les "POINTS NODAUX" et les "EXTREMA"; les premiers sont indiqués par des astérisques, les seconds par des traits verticaux dont les longueurs sont proportionnelles aux valeurs maximales correspondantes de la densité de probabilité.

ETUDE DU COMPORTEMENT DES FONCTIONS D'ONDES ET DE LA REPARTITION DE LA DENSITE DE PROBABILITE LE LONG DE LA CHAINE.

La solution de notre équation linéaire du second ordre étant définie à une constante multiplicative arbitraire, près, nous pouvons jouer sur la valeur initiale de la dérivée $\left(\frac{d\Psi(x)}{dx}\right)_{x=0}$ ($\Psi(0)$ étant évidemment nulle dans tous les cas) afin que la solution fournie par la machine, tout en gardant une valeur convenable, reste dans les limites permises par la tension de référence (- 100 V).

Bien que la fonction potentiel ne présente pas de symétrie par rapport à son centre ($x = L/2$) et que par conséquent les solutions ne soient ni symétriques ni antisymétriques, on peut remarquer que les 15°, 14° et 13° fonctions propres ont respectivement une allure sensiblement symétrique, antisymétrique et symétrique, alors que pour des états d'énergie plus basse les fonctions sont fortement dissymétriques. On peut noter d'autre part que les valeurs extrêmes $\Psi'(0)$ et $\Psi'(L)$ sont de même signe pour les états d'indice impair, et de signe contraire pour les états d'indice pair. Dans tous les cas on remarque l'alternance des zéros et des extrêmes de chaque fonction.

Si l'on veut obtenir des renseignements sur la probabilité de localisation de l'électron dans un intervalle infiniment petit de longueur dx , ou bien la répartition de sa charge le long de la chaîne, il nous faut étudier la variation avec x du carré $\Psi^2(x)$ de la fonction d'onde (celle-ci étant réelle), (voir fig. 5, 6, 7 et 8).

En termes de "densité de charge" nous pouvons faire les constatations suivantes:

Dans l'état E_7 presque toute la charge (nuage) électronique se répartit en deux "pics" situés symétriquement de part et d'autre de l'atome A_3

placé vers le centre de la chaîne, sur lequel se situe d'ailleurs un "point nodal". Ces deux maxima de probabilité sont situés à une distance d'environ 0,4 Å de l'atome, ce qui correspond au 2/10 de la distance interatomique.

- Dans l'état E_8 par contre, la charge est localisée autour d'un atome extrême A_6 , en deux pics situés à environ 0,45 Å de part et d'autre d'un noeud placé sur A_6 .

- Dans l'état E_9 la charge se répartit en quatre pics principaux: deux sur chacun des atomes extrêmes A_1 et A_6 .

- Dans l'état E_{10} la densité de charge est plus importante dans la moitié droite de la chaîne, avec une part prépondérante autour de A_6 , les atomes A_3 et B_5 retenant toutefois une quantité de charge appréciable.

- Dans l'état E_{11} c'est à l'inverse du cas précédent la moitié gauche qui contient le plus de charge, avec deux maxima principaux de part et d'autre de l'atome B_2 et deux maxima plus faibles sur A_1 .

- Dans l'état E_{12} on remarque qu'à nouveau la moitié droite est la plus importante mais ici c'est, de façon très nette, immédiatement au voisinage des atomes du type B que se concentre la charge. Il y a deux pics principaux autour de B_4 et deux autour de B_5 .

- Dans les états E_{13} , E_{14} , E_{15} nous nous trouvons dans une situation différente: en effet c'est vers le centre des intervalles interatomiques que se situent les "maxima principaux" de densité.

Dans le treizième état la densité, maximale au centre de la chaîne, va en diminuant lorsqu'on s'éloigne de celui-ci et de façon quasi symétrique. Le quatorzième état présente quatre maxima principaux, un dans chacun des intervalles (A_1, B_2) , (B_2, A_4) et (B_5, A_6) ; le centre et les bords étant plus démunis. Enfin dans le quinzième état la densité présente trois maxima principaux centrés sur chacun des intervalles (A_1, B_2) , (A_3, B_4) et (B_5, A_6) .

NIVEAUX D'ENERGIE

Pour chaque solution fournie par le calculateur, "reconnue" acceptable, nous avons relevé la valeur de E (simple lecture potentiométrique), et nous présentons graphiquement fig. 14 la distribution de ces niveaux dans l'intervalle $0 < E < 10$ eV.

On remarquera la croissance irrégulière (non monotone) avec E de la différence $(E_{i+1} - E_i)$ entre deux niveaux successifs. Cependant il semble que les trois niveaux E_{13} , E_{14} , E_{15} soient plus nettement séparés

des six autres. Or nous venons justement de constater au cours de notre étude sur les fonctions, et principalement sur les densités de probabilité, l'existence de cette coupure. En effet, alors que pour les six états de plus faible énergie $E_7 \dots E_{12}$ le caractère essentiel est la localisation des "maxima principaux" par paires sur divers atomes, c'est au contraire dans les centres des diverses zones interatomiques que se concentrent les maxima principaux singuliers (non appariés) pour les états E_{13} , E_{14} et E_{15} . Les "maxima principaux" désignent les maxima qui ont des valeurs supérieures à la valeur de la moyenne arithmétique de tous ceux de la fonction densité de probabilité considérée.

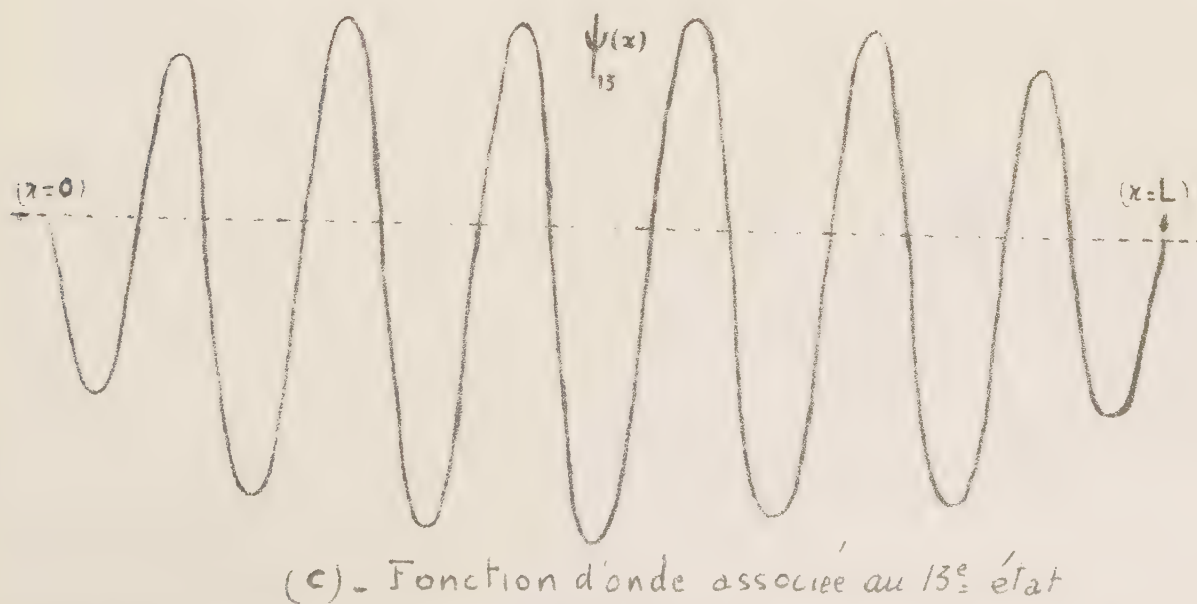
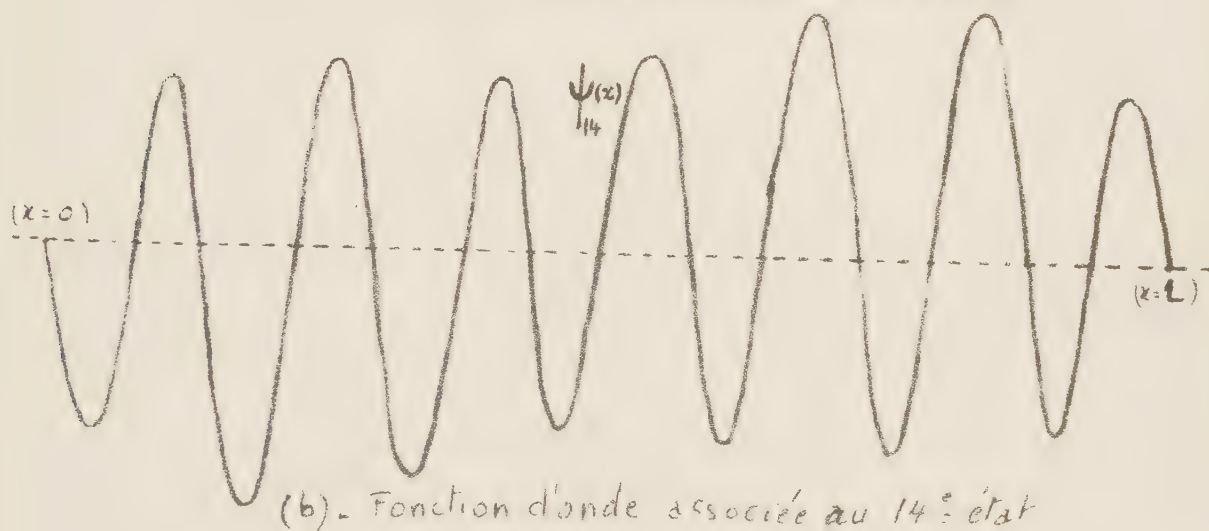
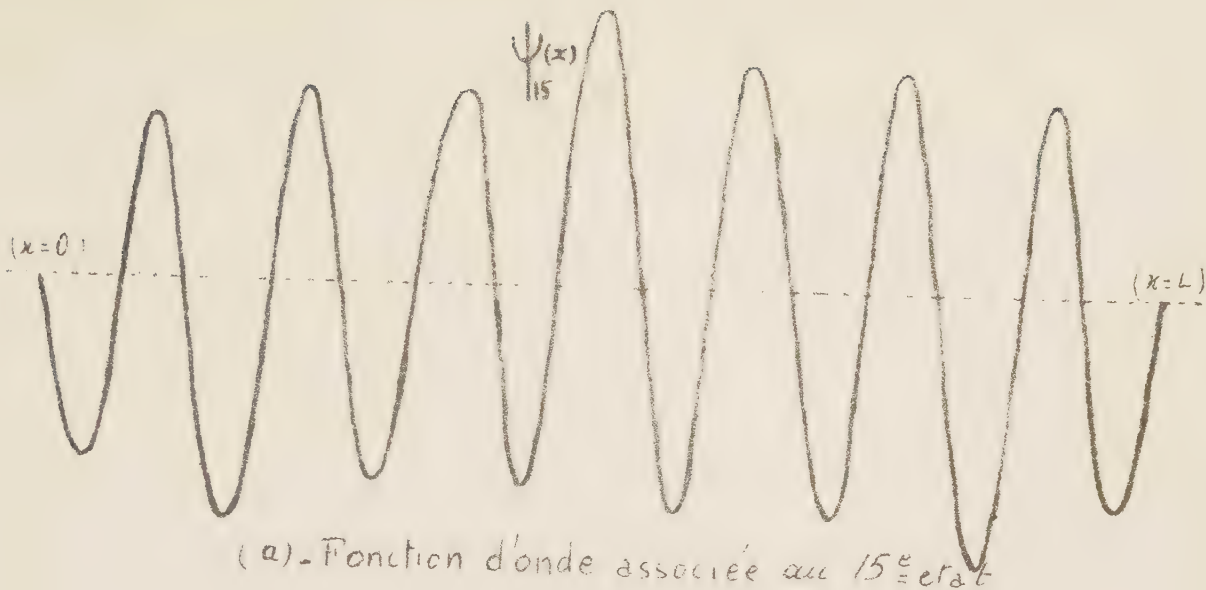
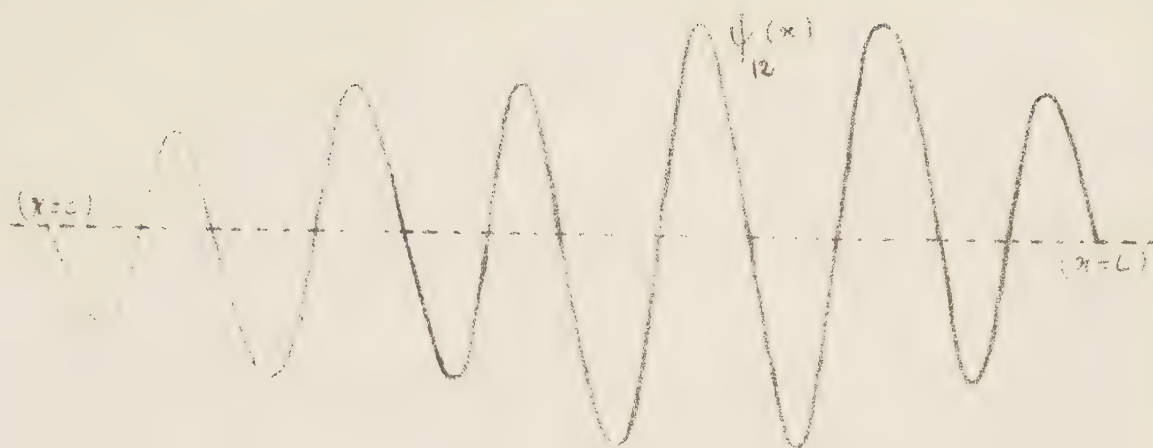
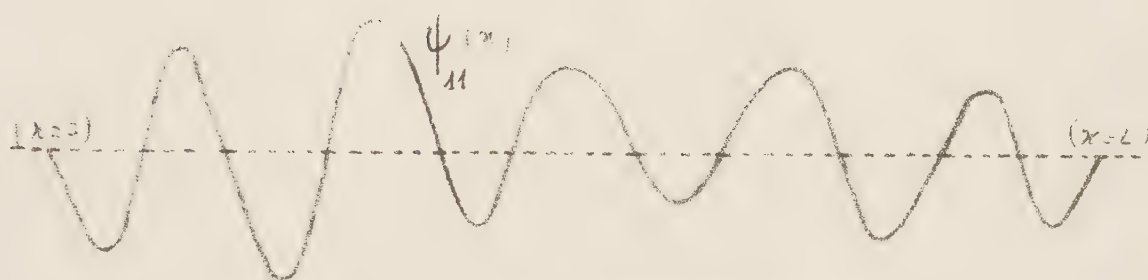


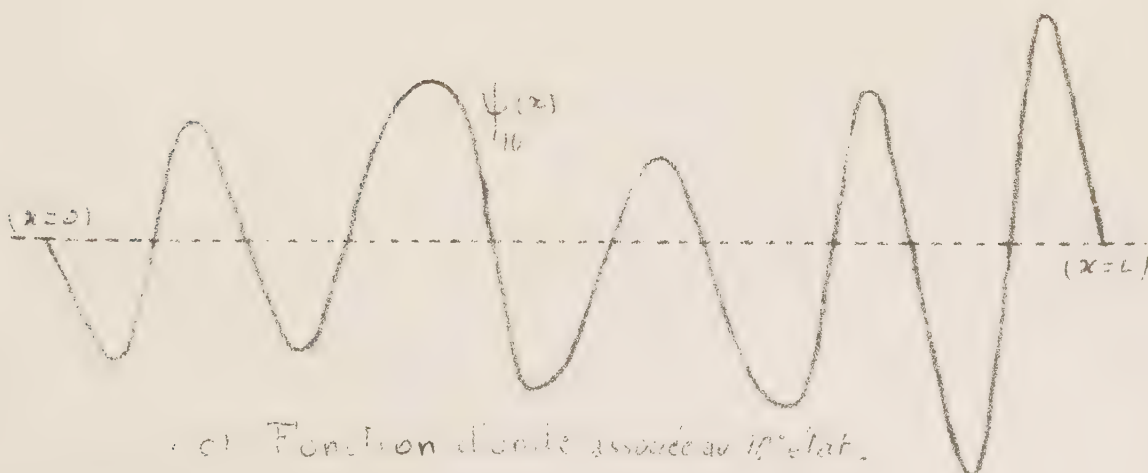
Fig. 2 : Représentation des fonctions ψ_{15} , ψ_{14} , ψ_{13} en fonction de x



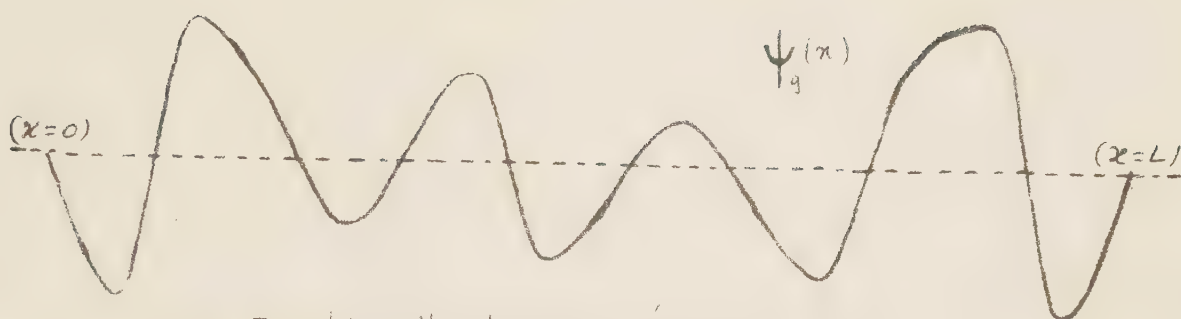
a). Fonction d'ordre associée au 12^e état.



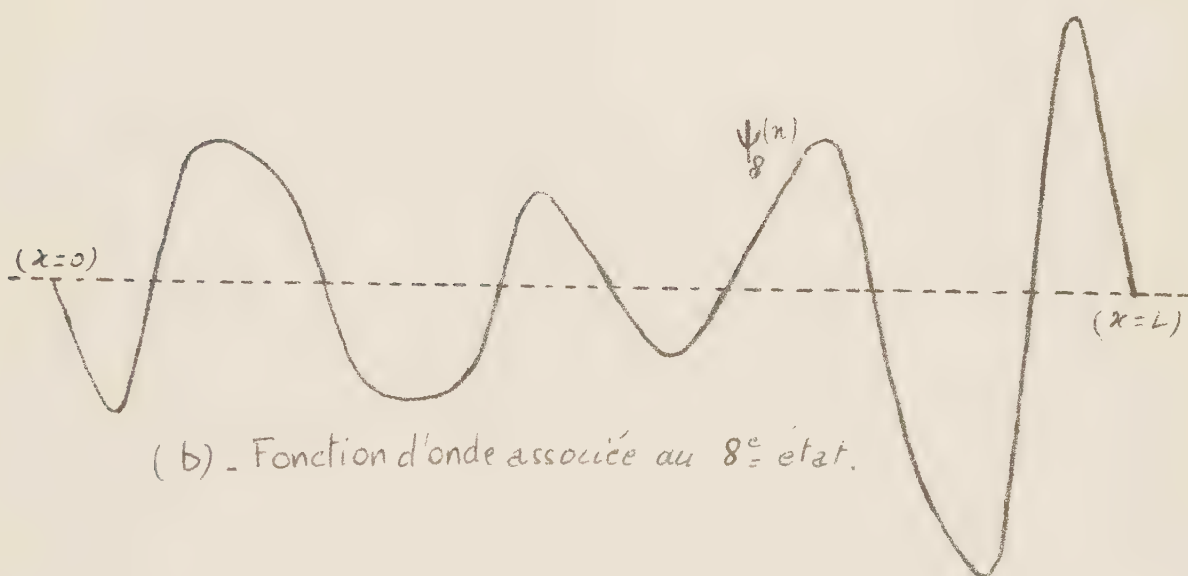
(b). Fonction d'onde associée au 11^e état.



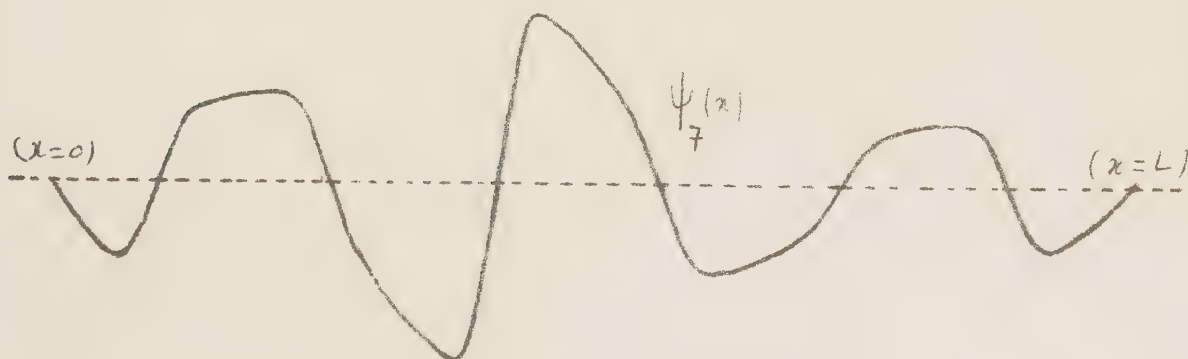
(c). Fonction d'onde associée au 10^e état.



(a). Fonction d'onde associée au 9^e état.

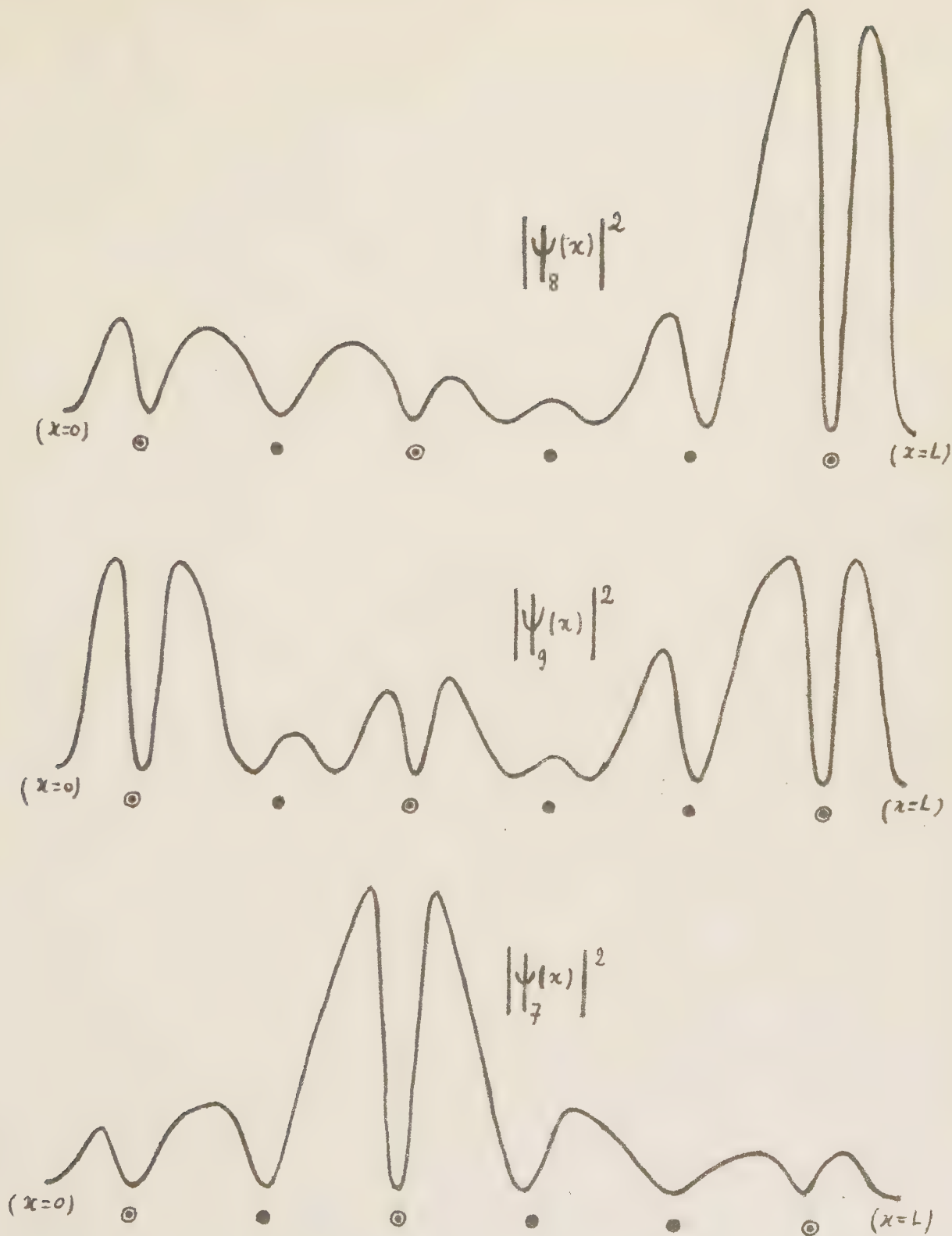


(b). Fonction d'onde associée au 8^e état.



(c). Fonction d'onde associée au 7^e état.

Fig. 4.



- Fig. 5 - Les fonctions $\psi^2 = \psi^2(x)$

$\odot$ atome A

$\bullet$ atome B

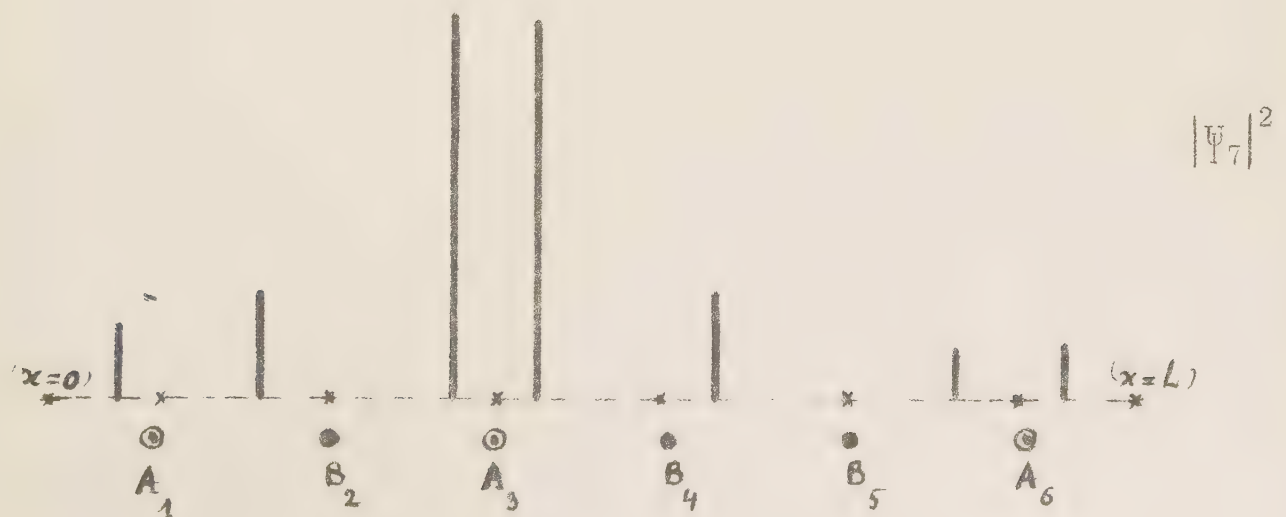
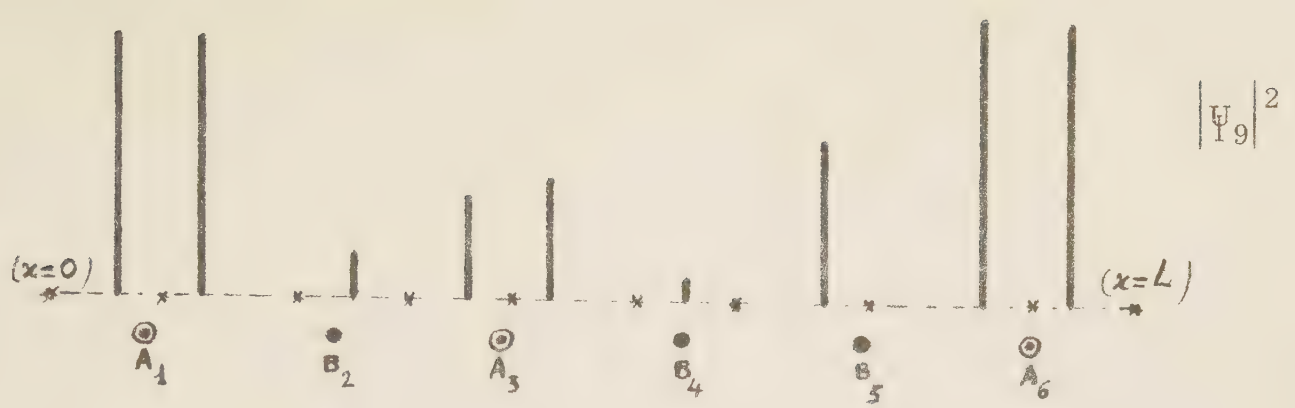


Fig. 6 - Nœuds et extréma de la densité de probabilité pour les états E_7 , E_8 et E_9 .

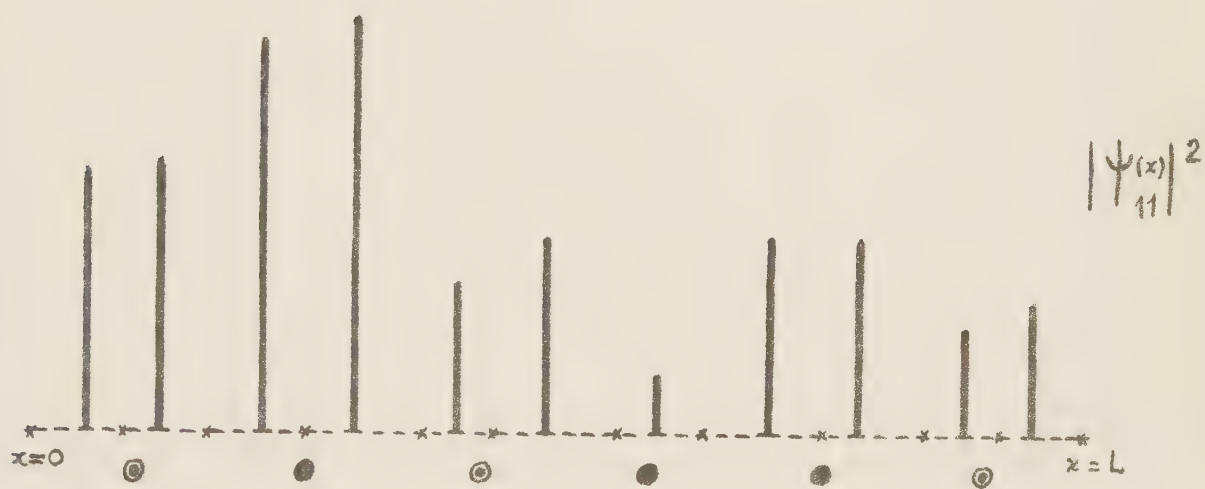
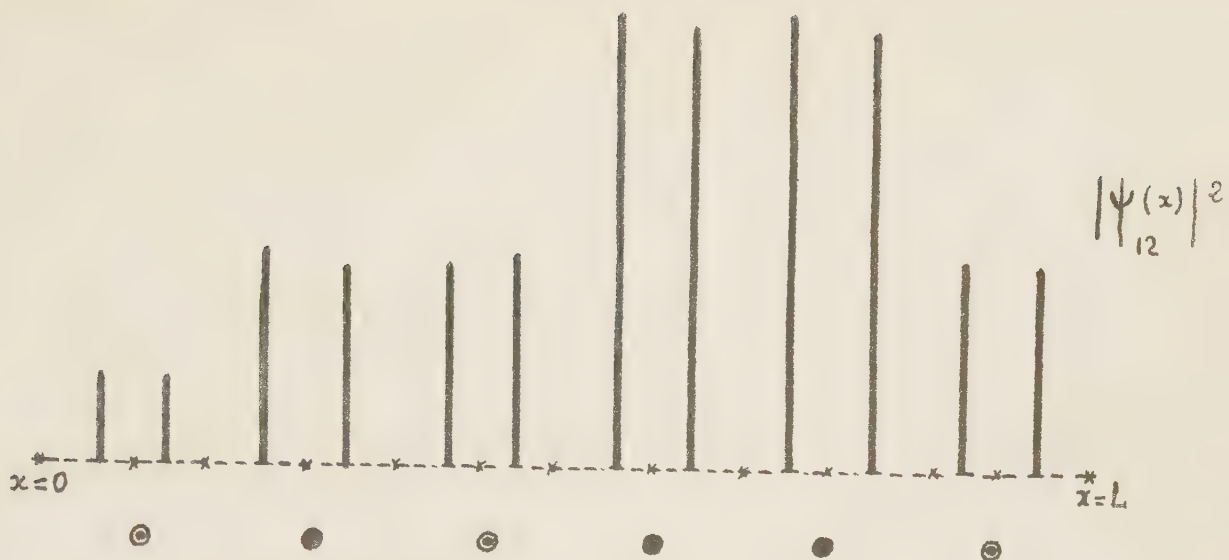


Fig.7:

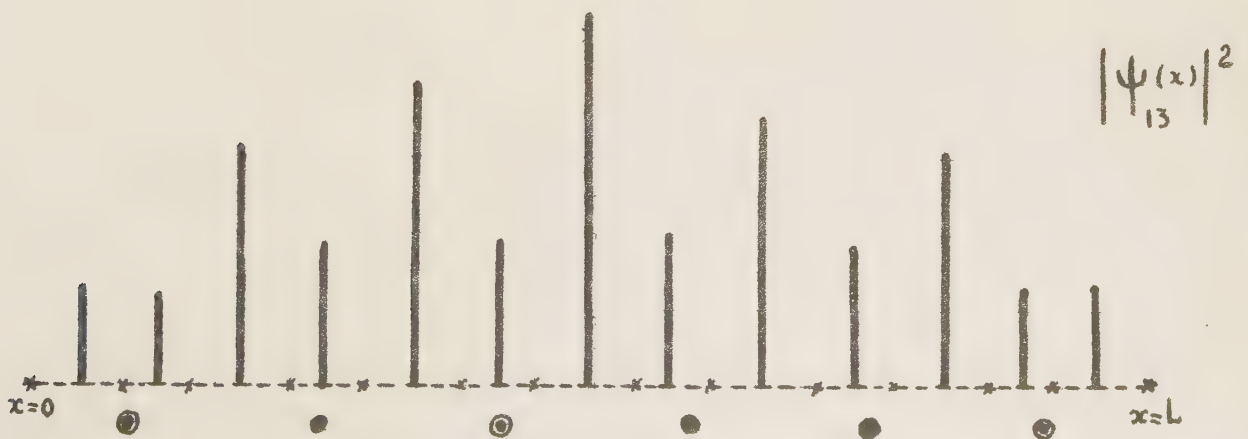
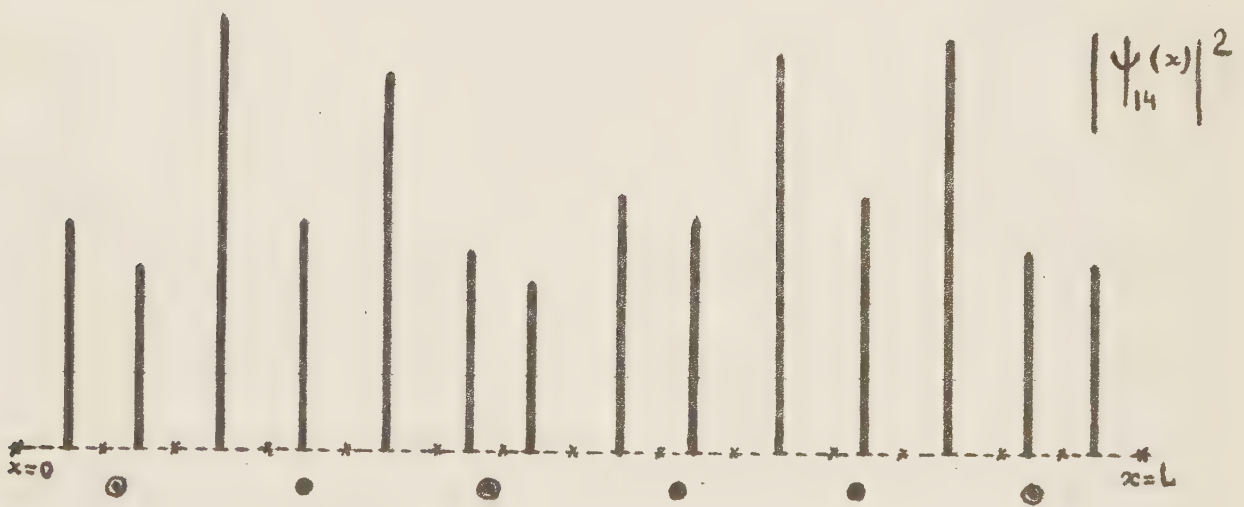
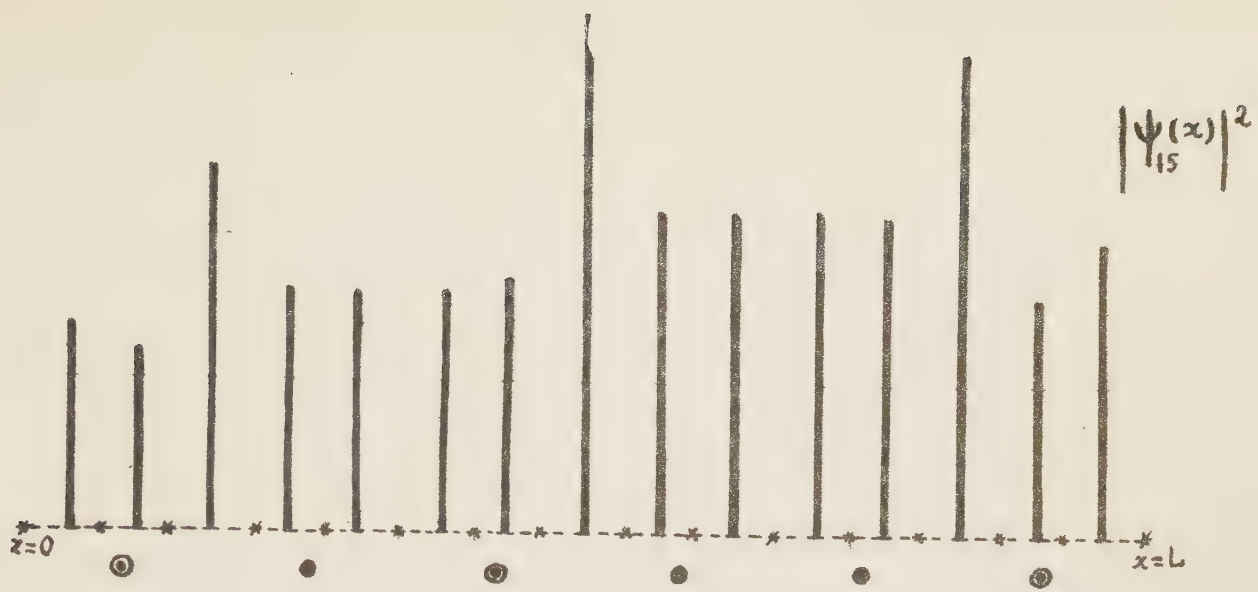


Fig. 8:

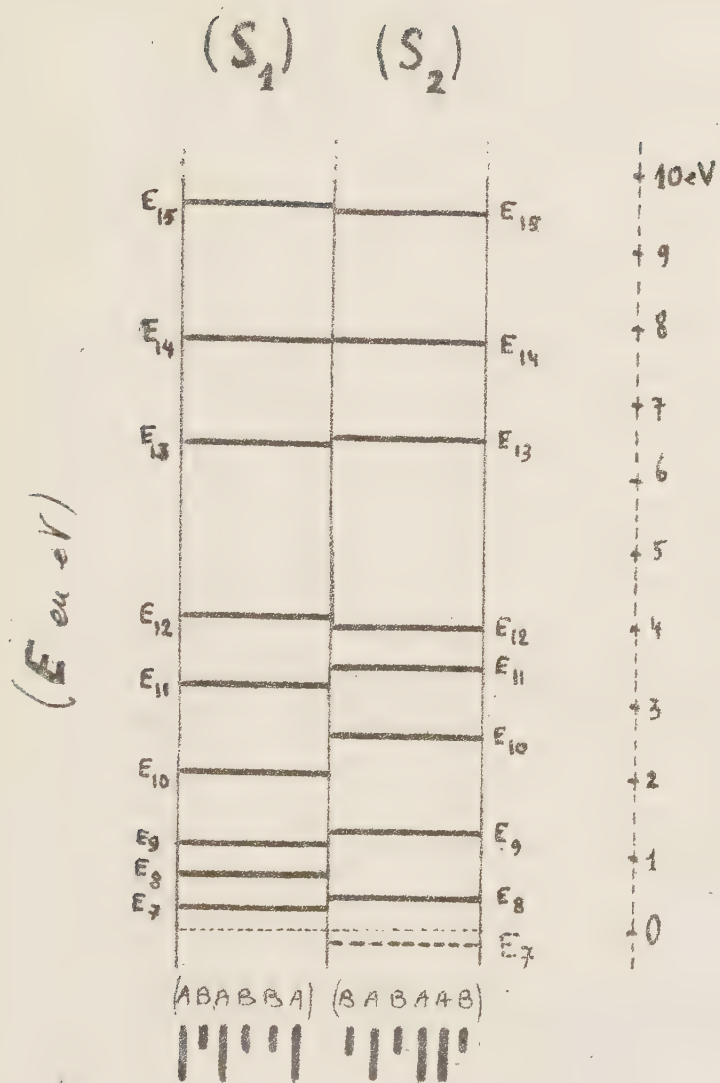


fig. 14

Niveaux en eV	S_1	S_2
E_7	0,30	-0,20
E_8	0,75	0,45
E_9	1,15	1,30
E_{10}	2,10	2,60
E_{11}	3,25	3,50
E_{12}	4,15	4,00
E_{13}	6,45	6,50
E_{14}	7,80	7,80
E_{15}	9,60	9,50

IV-DEUXIEME ETUDE

Dans une deuxième étude nous envisageons encore un modèle à six atomes, mais répartis dans un ordre différent du précédent Soit: " B A B A A B" cette nouvelle séquence, notée $S_2^{(6)}$. On passe en fait de $S_1^{(6)}$ à $S_2^{(6)}$ en remplaçant un atome A par un B et réciproquement. En conservant identiques les valeurs des paramètres intervenant dans la fonction énergie potentielle, on obtient pour $V(x)$ la forme suivante, de la figure I bis.

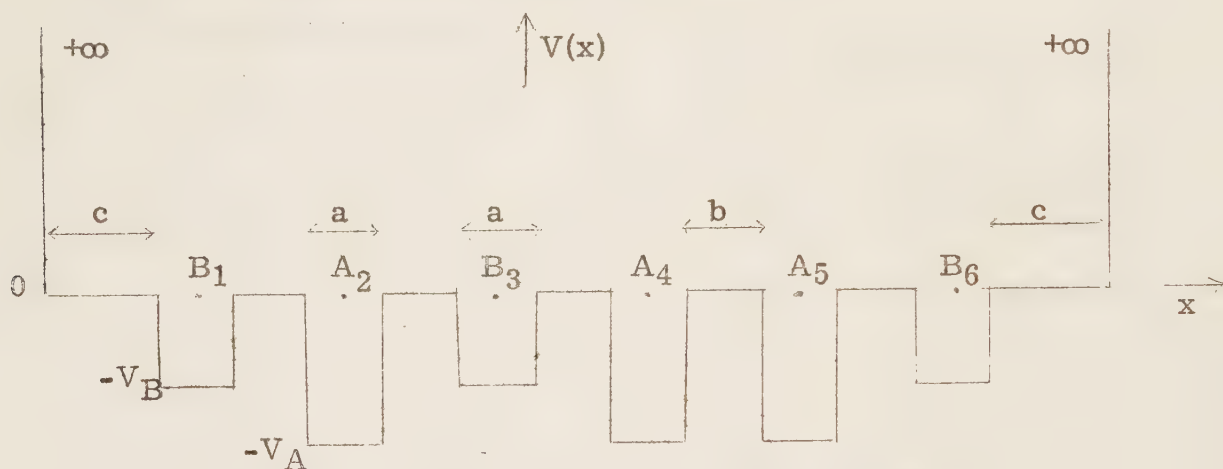


Fig. I bis

Nous recherchons encore les solutions propres, satisfaisant aux conditions aux limites $\Psi(0) = 0 = \Psi(L)$ pour les valeurs de E positives de l'intervalle $0 < E < 10$ eV.

LES FONCTIONS D'ONDES ET LES NIVEAUX D'ENERGIE

Nous avons déterminé cette fois huit états propres (dans la zone de définition de E). Les fonctions propres et valeurs propres de cette séquence $S_2^{(6)}$ seront désignées respectivement par ϕ_i et E_i' , l'indice i variant de 8 à 15.

Les fonctions ϕ_{15} , ϕ_{14} , et ϕ_{13} présentent des allures très voisines des ψ_{15} , ψ_{14} , ψ_{13} rencontrées dans la première étude; nous n'avons reproduit (sur la figure 9) que $\phi_{13}(x)$. Par contre toutes les autres sont présentées sur les figures 9 et 10. Bornons-nous à noter que l'allure des courbes représentatives de ces fonctions d'ondes, confirme les constatations faites sur leurs homologues de l'étude précédente, notamment au sujet de la "dissymétrie" (dont le caractère s'accroît toujours lorsque E diminue).

Nous avons représenté graphiquement les maxima et les noeuds de la densité de probabilité $|\psi_i(x)|^2$ associée à chacun des huit états propres, sur les figures 13, 14 et 15.

DESCRIPTION DES DIFFERENTS MODES DE REPARTITION DE LA DENSITE DE CHARGE ELECTRONIQUE AUX DIVERS ETATS PROPRES

- Etat E_8 : deux "pics principaux" situés de part et d'autre de l'Atome A_2 et à égale distance de celui-ci (nous dirons que l'on a une paire sur A_2)
- Etat E_9 : quatre "pics principaux" localisés autour des deux atomes A_4 et A_5 (une paire sur chacun).
- Etat E_{10} : on atteint ici le niveau d'énergie où les atomes B retiennent près d'eux la majorité de la charge: on voit en effet trois paires de "pics principaux sur B_3 , B_6 et B_1 (par ordre décroissant d'importance des pics).
- Etat E_{11} : une paire de "pics principaux sur B_6 , tandis que B_1 et A_5 retiennent une part de densité encore appréciable, la partie droite de la chaîne étant plus pourvue que l'autre.
- Etat E_{12} : on est ici en présence de groupement par paires des pics de façon très caractéristique, les deux plus importants se situant en B_1 et B_3 (partie gauche plus fournie).
- Etat E_{13} : avec lui commence une série de modes de localisation différents des précédents puisque les trois maxima principaux se situent précisément au centre de chacune des zones interatomiques (A_2, B_3), (B_3, A_4) et (A_4, A_5). Dans cet état la densité de charge décroît à partir du centre, et de façon sensiblement symétrique de part et d'autre.
- Etat E_{14} : quatre "pics principaux" situés dans les zones (B_1, A_2) (A_2, B_3), (A_4, B_5) et (A_5, B_6)
- Etat E_{15} : trois "pics principaux" au centre de chacune des zones (B_1, A_2), (B_3, A_4) et (A_5, B_6).

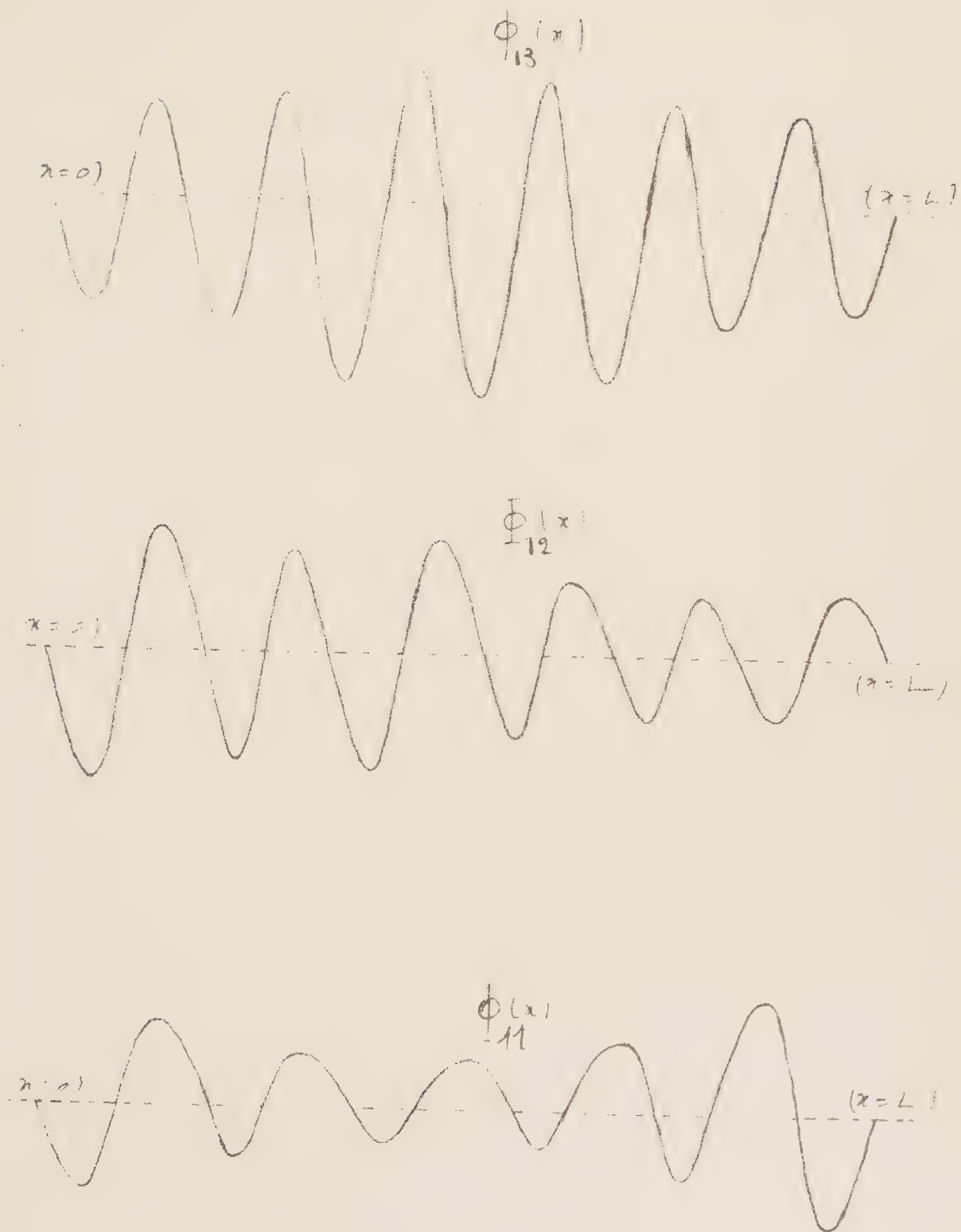


Fig. 9 - Fonctions d'onde associées aux 11°, 12° et 13° états propres de la deuxième séquence, $S_2^{(6)}$

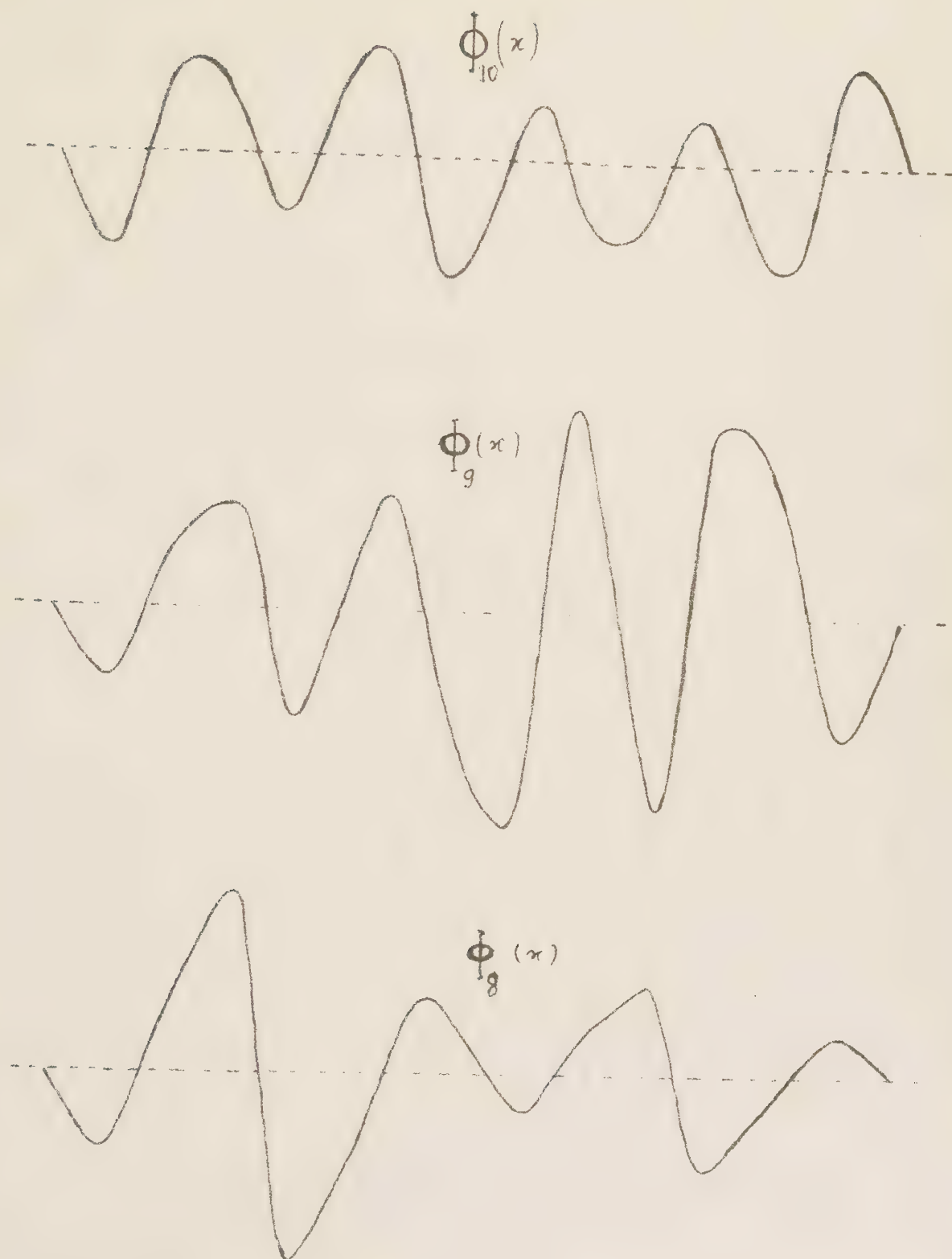


Fig. 10 - Fonctions d'onde associées aux 8°, 9° et 10° états propres de la deuxième séquence, $S_2^{(6)}$.

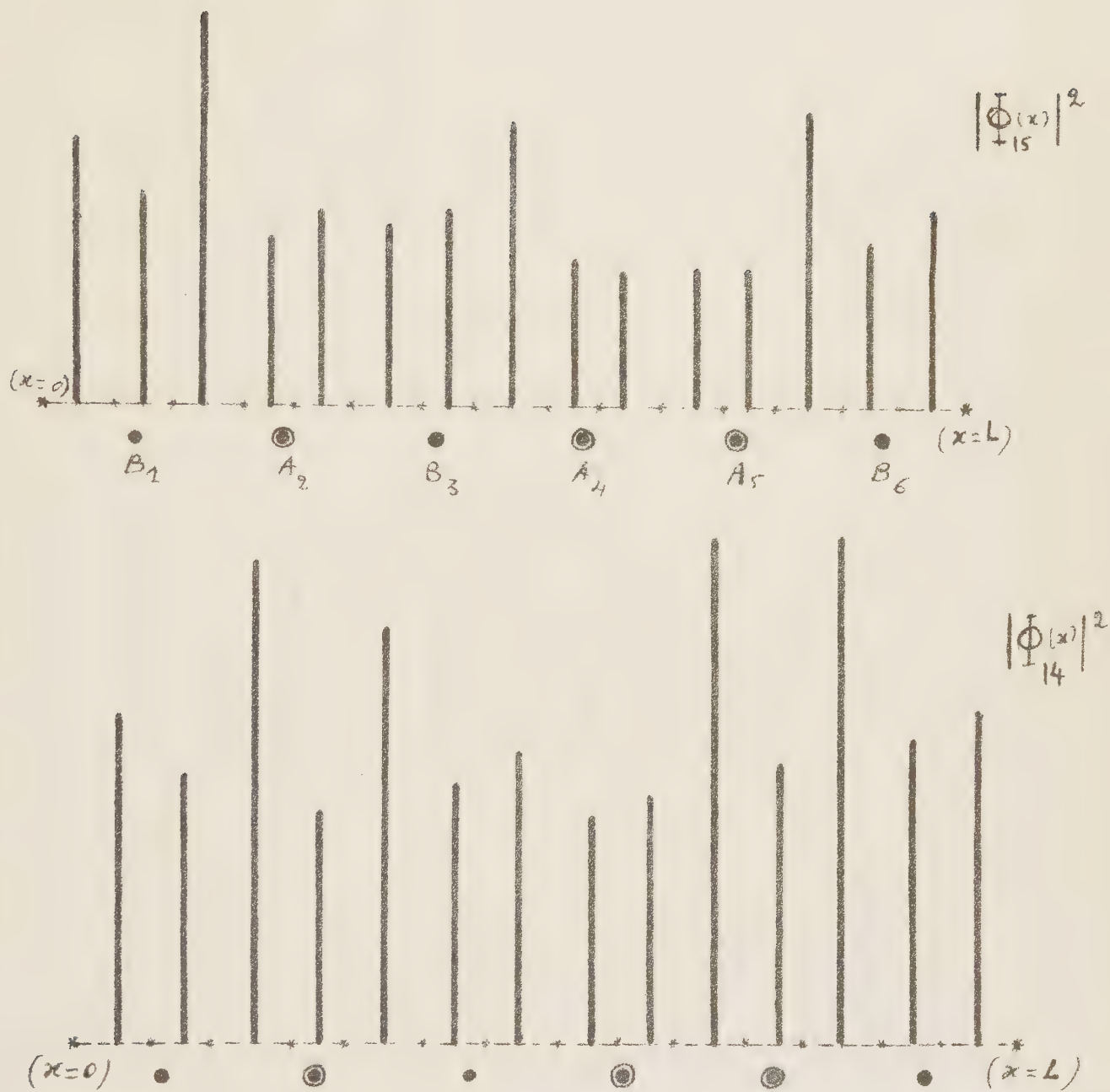


Fig. 11 - Nœuds et maxima de densité de probabilité pour les 14^e et 15^e états propres associés à la séquence $S_2^{(6)}$

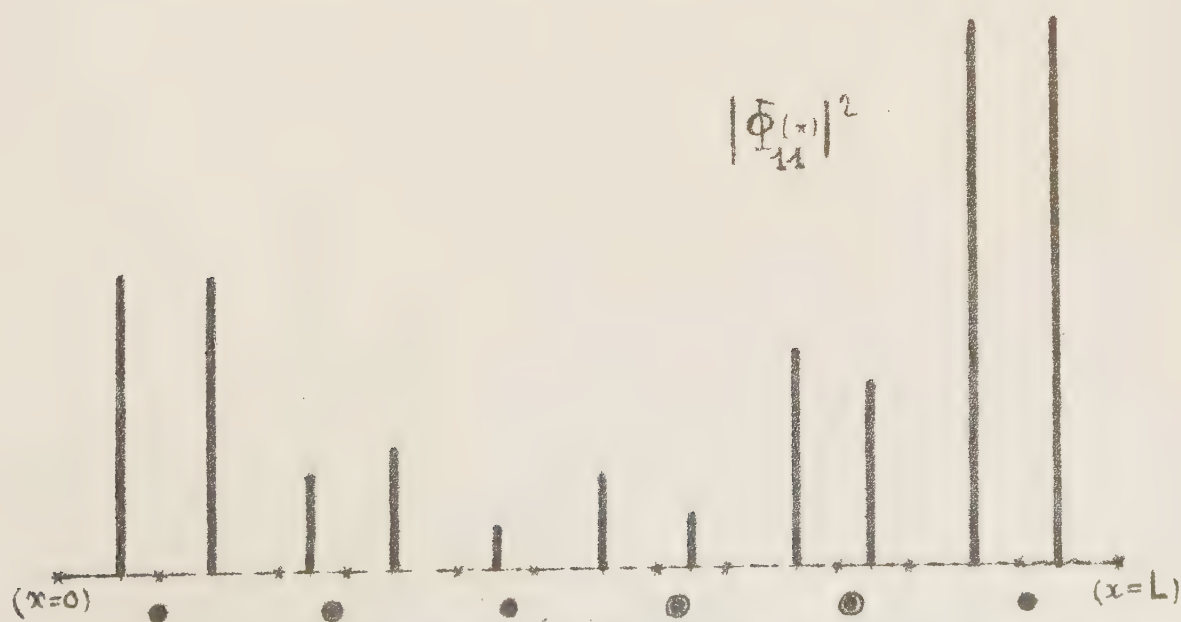
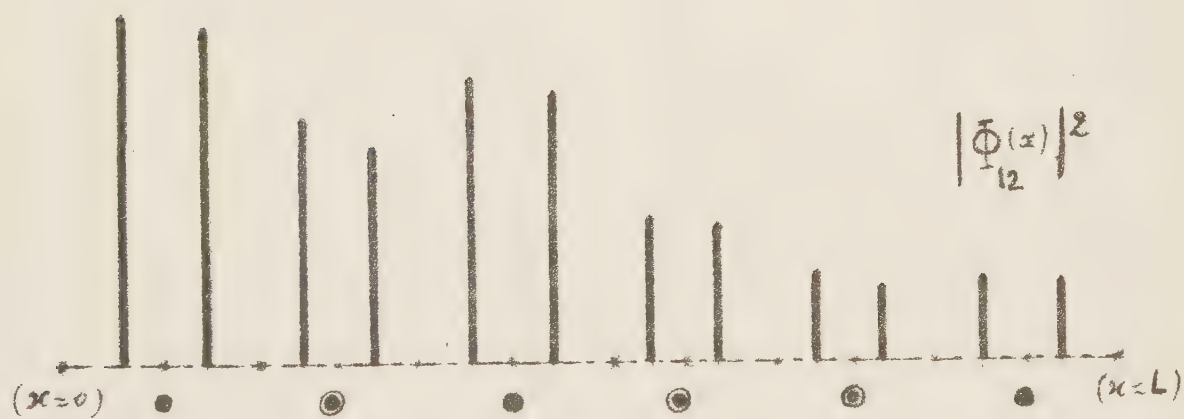
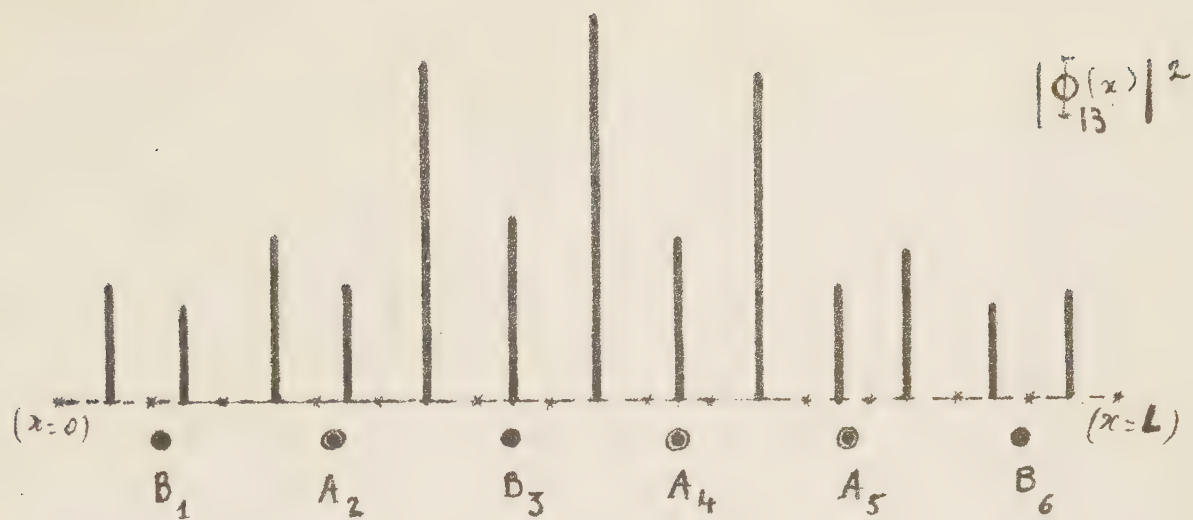


Fig. 12 - Nœuds et maxima de densité de probabilité associés aux 11°, 12° et 13° états de la séquence $S_2^{(6)}$.

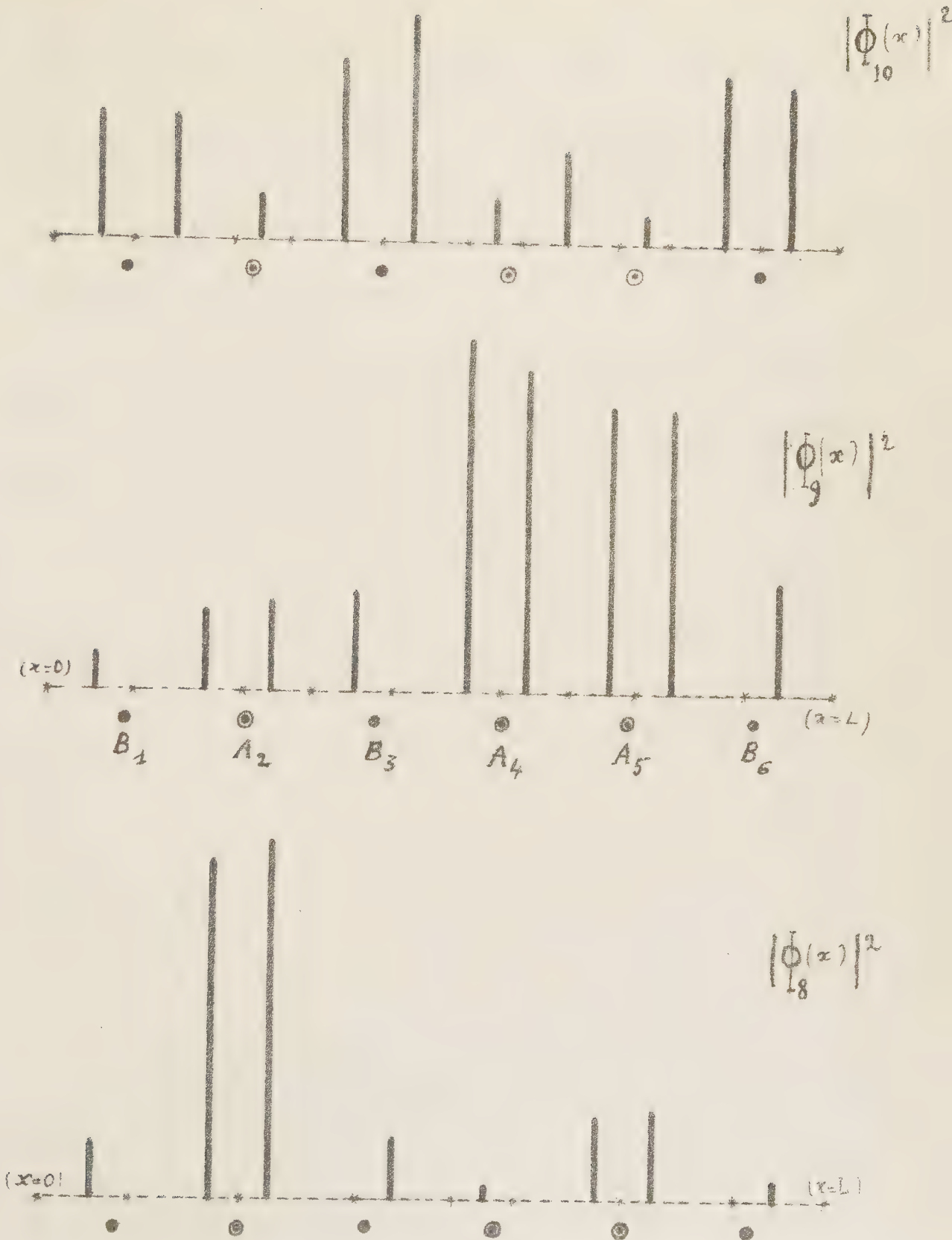


Fig. 13 - Noeuds et maxima de densité de probabilité associés aux 8°, 9° et 10° états de la séquence $S^{(6)}_2$

3°)- Les valeurs des niveaux d'énergie permis $E_8, \dots, E_{15}$, sont reportés graphiquement sur la figure 14.

A nouveau on peut observer la séparation des trois niveaux supérieurs des autres, d'énergie plus faible ; cette séparation est d'ailleurs plus prononcée que dans le cas précédent ; d'autre part ici le niveau E'_7 homologue de E_7 se trouve en dehors de l'intervalle considéré (valeur de E faiblement négative $\neq 0,2$ eV).

COMPARAISON DES RESULTATS :

Les répartitions des niveaux associés aux deux séquences S_1 et S_2 , juxtaposées sur la figure 14, montrent le déplacement des niveaux sous l'effet du réarrangement des atomes.

Définissons le "déplacement" relatif d'un niveau, après passage de S_1 à S_2 , par la différence arithmétique entre deux "homologues" E_i et E'_i ,

$$E_i = |E_i - E'_i| \quad , \text{ pour } i = 7, 8, \dots, 15$$

On a présenté quantitativement ces "déplacements" sur la figure 15, en fonction de la moyenne arithmétique

$$\frac{E_i + E'_i}{2} = \bar{E}_i \quad \text{de deux niveaux homologues.}$$

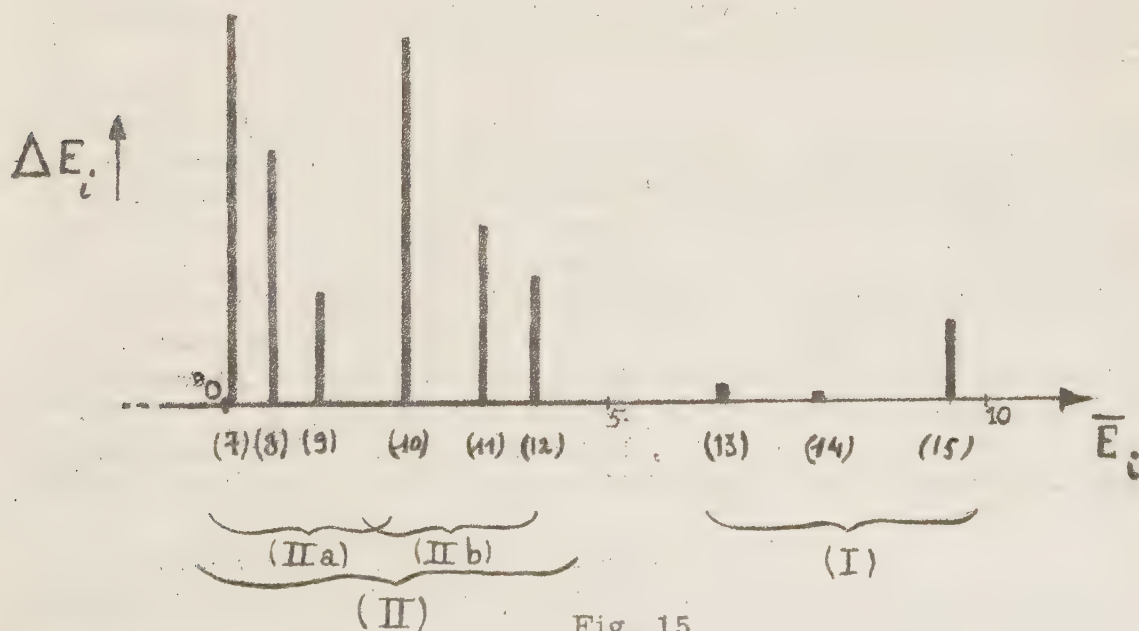


Fig. 15.

CONCLUSIONS

Bien que pour les séquences S_1 et S_2 les atomes A et B soient inversés, les allures des courbes représentatives des fonctions propres ψ_{13} , ψ_{14} et ψ_{15} , ne s'en trouvent pas pour autant bouleversées; par contre les fonctions associées aux états inférieurs se différencient de façon de plus en plus prononcée: par exemple un comportement "oscillatoire amorti" peut devenir "oscillatoire divergent", ou réciproquement....

Examinons l'influence du désordre sur la répartition des valeurs propres de l'énergie d'une part, et la distribution de la densité de probabilité de présence (ou de charge) de l'électron le long de la chaîne d'autre part.

A la lumière des deux études faites, nous pouvons dégager les traits essentiels suivants:

Si l'on considère l'intervalle d'énergie s'étendant de 0 à $+V_A$ ($-V_A$ étant le niveau du fond du puits le plus profond), on constate que, étant données les valeurs des paramètres intervenant dans la fonction énergie potentielle, huit à neuf niveaux apparaissent et peuvent être groupés de la façon suivante:

Dans une première zone (I), s'étendant de 6 à 10 eV, environ, se situent les treizième, quatorzième et quinzième niveaux qui ne subissent qu'un faible "déplacement" sous l'effet d'une redistribution des atomes sur la chaîne. A ces états sont associés des modes de distribution de la densité de charge, caractérisés par une nette localisation des maxima de densité les plus élevés vers les centres des intervalles interatomiques, les autres maxima se trouvant plus "répartis" sur les différents atomes.

Dans une deuxième zone (II) s'étendant de 0 à 4 eV environ se situent six (ou cinq) niveaux. Ceux-ci sont fortement "déplacés" par une modification de l'ordre des atomes. Ils correspondent à des états où la densité de probabilité a un caractère "LOCALISE" très prononcé (d'autant plus que E diminue), ce qui se traduit par la présence de maxima plus importants que les autres, se localisant par paires sur certains atomes. Suivant la catégorie à laquelle ces derniers appartiennent il est possible de diviser cette zone en deux sous-zones (II_a) et (II_b). Dans la sous-zone (II_a) la plus basse, où figurent E_7 , E_8 , E_9 , la localisation se produit sur les atomes A exclusivement (ceux présentés par les puits les plus profonds).

Dans la zone (II_b), où figurent les niveaux E_{10} , E_{11} , E_{12} la localisation se fait sur les atomes de la catégorie B principalement.

Cependant ces deux sous-zones, dans le cas d'une répartition désor-

donnée ne sauraient être disjointes. Bien au contraire elles chevauchent.

L'effet du réarrangement sur la densité de charge se manifeste par un "transfert" de charge de certains atomes sur d'autres (comparer notamment les fonctions homologues ψ_8 et ϕ_8 , ψ_9 et ϕ_9 . On a transfert de A sur A dans (II_A) et transfert de B sur B dans (II_B) .

Nous pouvons donc affirmer, que pour des distances interatomiques et des largeurs de puits données, les positions des niveaux et les délimitations des zones et sous-zones dépendent:

1°) De la différence relative des profondeurs V_A et V_B des deux puits (dans le cas où V_A tend vers V_B les sous-zones tendent à se confondre)

- 2°) De la répartition (ou degré de désordre) des puits sur la chaîne. Les concentrations en atomes A et B étaient ici égales; dans le cas contraire il faudrait ajouter:

- 3°) De la concentration relative des atomes composant la chaîne.

Ces effets sont d'autant plus marqués que E est plus faible.

Soulignons que malgré le caractère de simplicité de ce modèle à six atomes, celui-ci met déjà en évidence les faits essentiels que nous verrons sur les chaînes plus longues.

Entre les énergies E_{12} et E_{13} s'intercale un intervalle d'énergie qui ne contient aucun niveau permis. Cette zone a une largeur qui diffère d'une séquence à l'autre, mais sans descendre au-dessous des 2 eV. Nous dirons qu'il s'agit là d'une zone "strictement interdite" par opposition à un "vide" tel que celui qui se situe entre les niveaux E_9 et E_{10} qui, bien qu'interdit pour une répartition parfaitement ordonnée, ne l'est plus strictement pour la chaîne désordonnée.

Chapître Troisième (suite 2)

PARTIE III

CONSTITUTION DES BANDES D' ENERGIE AU COURS DE LA FORMATION D'UN ALLIAGE BINAIRE ALEATOIRE FINI

I) ETUDE DE LA SEQUENCE S_1

- Structure des niveaux
- Les "courbes de niveaux"

II) ETUDE DE LA SEQUENCE S_2 ("complémentaire")

- Structure des bandes d'énergie
- Courbes de niveaux associées

CONCLUSIONS GENERALES

Dans cette partie nous proposons d'étudier l'influence sur la STRUCTURE DES NIVEAUX d'énergie stationnaires

- 1) De la REPARTITION DES Puits sur la chaîne désordonnée lorsque la longueur L est maintenue constante
- 2) de la LONGUEUR DE LA CHAÎNE, c'est-à-dire du nombre de puits pour une répartition donnée.

On se donne une chaîne de $N = 15$ puits répartis suivant la séquence S_1 portée ci-dessous:

$$A_1 B_2 A_3 B_4 B_5 A_6 A_7 B_8 B_9 B_{10} B_{11} A_{12} B_{13} A_{14} A_{15} (S_1) \quad (1)$$

Les indices désignent ainsi la position de chaque puits dans le réseau. Nous allons étudier la structure des niveaux d'énergie des chaînes

$$S_1^1, S_1^2, S_1^3, \dots, S_1^r, \dots, S_1^{15}$$

composées respectivement des 1, 2, 3 14 et 15 premiers atomes de la séquence S_1 .

Pour chaque chaîne S_1^r de longueur $L_r = rd$ ($1 \leq r \leq N$)

nous aurons à résoudre l'équation de SCHRODINGER, pour les différentes fonctions énergies potentielles $V_1^r(x)$, les solutions propres et valeurs propres associées à une chaîne de longueur rd (dont les puits sont répartis suivant la séquence (S_1^r) seront désignées respectivement par $\Psi_{r,p}(x)$ et $E_{r,p}$ la lettre p désignant le p ème état propre correspondant à la réalisation des conditions aux limites.

$$\Psi_{r,p}(0) = \Psi_{r,p}(rd) = 0 \quad (2)$$

Ceci revient à dire que l'on étudie la répartition des niveaux d'énergie de chaque séquence de puits, comprise entre deux barrières infinies de potentiel. L'une est placée en $x = 0$ (dans tous les cas) l'autre successivement aux points d'abscisses $x = d, x = 2d, x = 3d, \dots, x = Nd$.

Preliminaire:

Le cas où $r = 1$ correspond à l'étude des niveaux d'énergie d'une cellule unité du type (A). On peut les déterminer par la méthode classique de résolution de l'équation de SCHRODINGER, à laquelle il faut joindre une résolution graphique, pour localiser les valeurs propres de l'énergie, la condition de quantification des niveaux

étant donnée par une équation transcendante.

Cette cellule unité est symétrique; son p ème niveau d'énergie correspond à la limite d'une bande d'énergie positive et permise appartenant à une rangée de N cellules (A) identiques. Avec la notation prise pour désigner les niveaux, décrite précédemment, on a pour l'étude des chaînes $(A_1; A_1 A_2; A_1 A_2 A_3; \dots; A_1 A_2 \dots A_{15})$ l'égalité suivante:

$$E_{1,p}^A = E_{2,2p}^A = E_{3,3p}^A = \dots = E_{N,Np}^A \quad (3)$$

L'exposant (A) rappelle qu'il s'agit ici de suites périodiques de puits du type (A) .

La cas où $r = 2$ correspond à l'étude des niveaux d'une paire de cellules (A, B) . Les niveaux d'un tel modèle ont été étudiés par D. S. CARTER et G.M. VOLKOFF, par des méthodes de perturbations, mais avec des conditions aux limites différentes (voir réf. 9).

On peut dire que ce couple (A, B) , constitue la cellule (de longueur $2d$) d'une rangée de puits alternée $A B A B A B \dots$ correspondant au modèle unidimensionnel d'un alliage binaire parfaitement ordonné. De là, l'égalité suivante:

$$E_{2,p}^{AB} = E_{4,2p}^{AB} = E_{6,3p}^{AB} = \dots = E_{N,\frac{Np}{2}}^{AB} \quad (4)$$

$E_{2,p}^{AB}$ représente la p ème valeur propre d'une cellule mixte (A, B) .

RESOLUTION ET RESULTATS

Les valeurs des paramètres intervenant dans la fonction énergie potentielle sont les suivantes:

$$V_A = 10 \text{ eV}, V_B = 6 \text{ eV} ; d = 2a = 2b = 4c = 4\text{\AA}$$

La détermination des fonctions et valeurs propres est basée sur la méthode décrite dans le chapitre précédent.

Les localisations des niveaux associés à chacune des séquences S_1^r sont présentées graphiquement sur la figure (16). L'énergie est portée en ordonnée, l'unité étant l'électron-volt. La r ème colonne représente l'ensemble des niveaux associés à la chaîne S_1^r ; chaque niveau porte un numéro " p " qui définit son "rang"; exemple pour la chaîne S_1^5 (composée de $A_1 B_2 A_3 B_4 B_5$) le 10e niveau d'énergie

permis se trouve dans le 5e colonne et porte le chiffre 10 ($E_{5,10}^r = 4,98 \text{ eV}$)

Le schéma montre clairement comment, à partir des niveaux discrets d'atomes isolés peuvent se constituer les bandes d'énergie de ces atomes, réunis pour constituer l'alliage désordonné.

Sur la figure (16) nous avons présenté la structure des niveaux électroniques appartenant à la zone d'énergie s'étendant de zéro à 10 eV qui correspond à la "zone de transition" que nous avons mise en évidence dans les études antérieures. Rappelons que cette zone d'énergie se trouve hors de portée d'une résolution reposant sur les "méthodes de perturbation"; d'une part à cause des profondeurs respectives des puits, qui varient presque du simple au double, et d'autre part du fait de l'égalité des concentrations des puits composant la séquence, qui écarte le cas où les impuretés de substitution ne présentent qu'une faible perturbation par rapport au réseau linéaire pur.

Si l'on porte son attention sur la structure des niveaux, on distingue trois régions principales:

- La première, située au-dessous de 5 eV, contient différents niveaux localisés de façon quelconque.
- La deuxième, entre 5 et 6 eV, est vide de tout niveau
- La troisième, au delà de 6 eV, est à nouveau peuplée de niveaux, mais ces derniers semblent se disposer d'une façon beaucoup plus cohérente.

Au fur et à mesure que la chaîne s'allonge (que r croît), le nombre de niveaux augmente, comme on devait s'y attendre; mais la figure (16) permet de montrer de quelle manière s'effectue cette augmentation de densité: on suivra par exemple la variation de localisation des niveaux $E_{3,7}$, $E_{4,9}$, $E_{5,11}$... $E_{15,31}$.

Pour mieux voir ces dernières variations de structure, reportons-nous aux schémas des figures 18 et 19 établis de la façon suivante.

En abscisse on porte la variable r , à valeurs entières ($r = 1, 2, 3 \dots 15$), en ordonnée les niveaux d'énergie, exprimés en eV. Un point de ce graphique (r, p) indique la valeur du p ème niveau d'énergie $E_{r,p}$ de la séquence S_1^r .

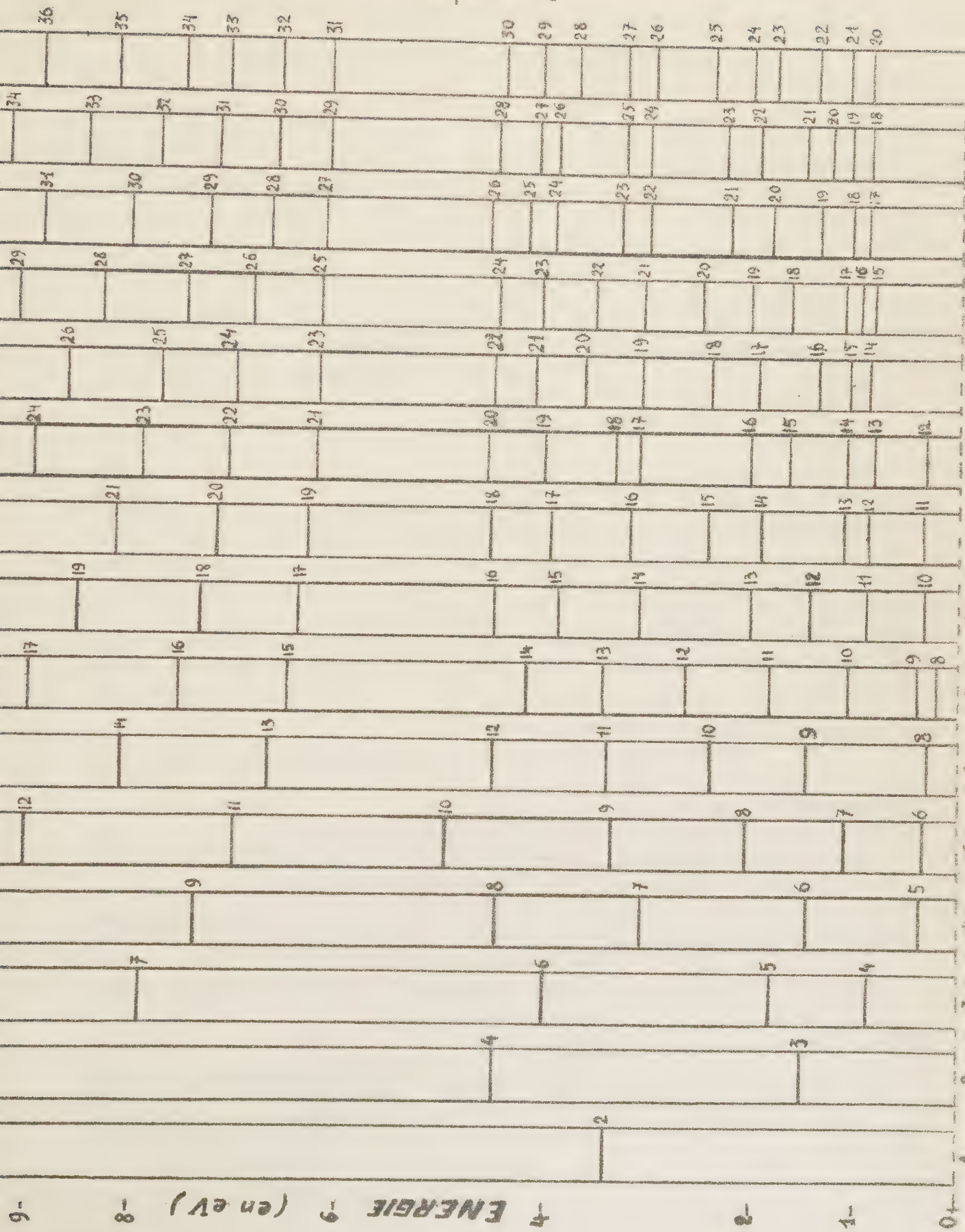
Ces points sont reliés par des courbes continues de différentes façons suivant l'interprétation que l'on donne à la structure des niveaux. Cette question sera développée plus loin. Nous emploierons la terminologie "courbe de niveau" pour désigner ces courbes. L'une d'elles est ainsi déterminée par un certain nombre de niveaux $E_{r,p}$, c'est-à-dire par les suites de valeurs numériques prises par chacun des indices r et p . Ces suites de valeurs entières sont chacune en progression arithmétique, respectivement de premier terme et de raison r_0 et p_0 pour l'indice r d'une part et p_0 et π pour l'indice p d'autre part. Une courbe de niveau sera désignée par l'ensemble de ces quatre nombres $(r_0, p_0; p_0, \pi)$.

Ainsi la courbe passant par les niveaux $E_{3,5}, E_{4,7}, E_{5,9}, E_{6,11}, \dots$ sera désignée par $C(3, 1; 5, 2)$ car

$$r_0 = 3, \rho = 1, p_0 = 5, \pi = 2.$$

Les niveaux d'énergie de la structure désordonnée seront reliés par deux catégories de courbes, suivant que l'on considère la chaîne désordonnée comme le résultat soit de l'introduction d'impuretés de substitutions dans une chaîne primitivement pure, soit d'un désordre survenu dans une chaîne binaire primitivement ordonnée.

Fig. 16 - Séquence S_1



I - "COURBES DE NIVEAUX" ASSOCIEES A UNE CHAÎNE LINEAIRE PERIODIQUE MONOCELLULAIRE

Plaçons-nous dans le cas d'une séquence composée uniquement de puits, de la catégorie (A) par exemple, soit:

$$A_1 A_2 A_3 \dots A_r \dots A_N \quad (S^A)$$

Déterminons les niveaux d'énergie pour chacune des chaînes de longueurs rd , r prenant successivement les valeurs $1, 2, \dots, N$, les "conditions aux limites" imposant toujours aux fonctions propres de satisfaire les égalités

$$\Psi_{r,p}^A(0) = \Psi_{r,p}^A(rd) = 0$$

Or, si pour une valeur de E la solution s'annulant à l'origine $x = 0$ s'annule également au point d'abscisse $x = d$ elle présentera un zéro en tout point dont l'abscisse sera égale à un multiple entier de la longueur de la cellule-unité. Tous les niveaux $E_{r,p}$ se trouvent ainsi alignés sur le niveau $E_{1,p}$ de la cellule unité, quel que soit r ; en particulier il est intéressant de noter que la connaissance des niveaux discrets de cette dernière, entraîne celle des limites supérieures des bandes d'énergie permises pour le cas où la longueur de la chaîne devient infinie.

La "courbe de niveau" qui relie tous ces points (r, rp) est notée $C^A(1, 1; p, p)$.

Sachant d'autre part que les bandes d'énergie permises dans le cas d'une chaîne de longueur finie $L = Nd$ périodique à une seule catégorie d'atomes (puits) sont formées chacune de N niveaux, c'est, pour une longueur Nd donnée, le niveau noté $E_{N, (p-1)N+1}^A$ qui marque la limite inférieure de la p ème bande permise correspondante. Si $N \rightarrow \infty$ ce niveau se déplace jusque vers une position limite; et l'on peut prévoir ainsi que la courbe de niveau $C(1, 1; p, p-1)$ possède une asymptote horizontale pour laquelle $E = \lim_{N \rightarrow \infty} E_{N, (p-1)N+1}^A$

A l'intérieur même d'une bande permise (figure 17, a) nous traçons toute une famille de courbes de niveaux, par analogie avec les précédentes, afin de mettre en évidence la disposition interne des niveaux qui la composent.

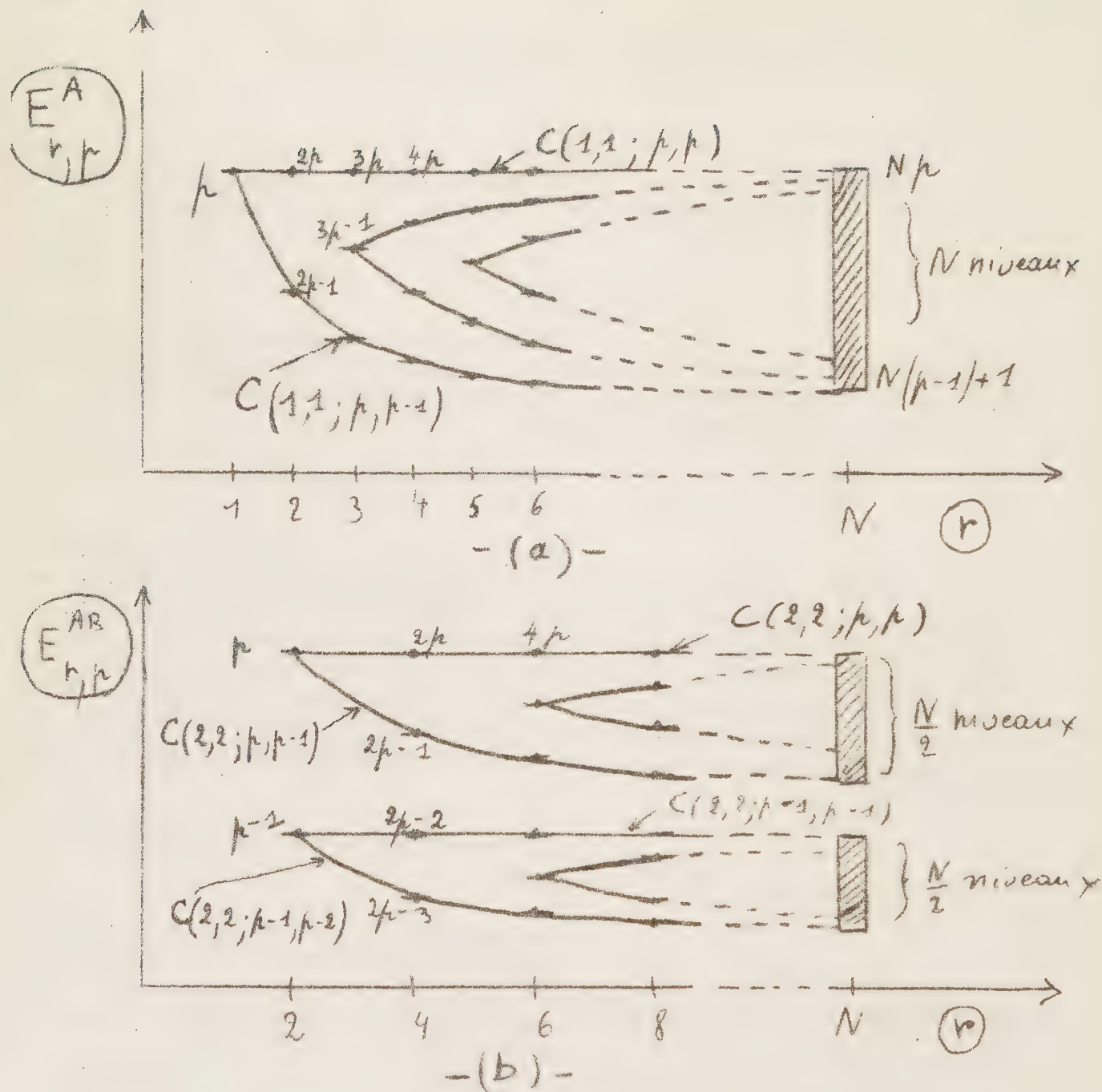


Fig. 17 — (a) Courbes de niveaux associées à la p -ième bande d'énergie permise de la chaîne périodique mono-cellulaire.

(b) Courbes de niveaux associées à la $(p-1)$ -ième bande de la chaîne périodique binaire.

II - "COURBES DE NIVEAUX" ASSOCIEES A UNE CHAINE LINEAIRE PERIODIQUE BINAIRE

Si l'on considère maintenant une rangée de puits des deux catégories (A) et (B) répartis de façon alternée, soit :

$$A_1 B_2 A_3 B_4 A_5 B_6 \dots\dots\dots A_{r-1} B_r \dots\dots\dots A_{N-1} B_N \quad (S^{AB})$$

où N est un nombre entier pair, la *pième* bande d'énergie permise, pour N donné, contient N/2 niveaux. On peut, en effet, diviser cette chaîne en N/2 cellules identiques de longueur 2d; chacune se compose d'un puits du type (A) et d'un type (B). Nous nous trouvons à nouveau dans le cas d'une chaîne périodique, ce qui explique la structure ci-dessus énoncée.

Considérons la *pième* bande permise associée à cette séquence. Elle est délimitée par deux de ses niveaux :

$$E_{N, pN/2} \text{ et } E_{N, (p-1)N/2 + 1}.$$

Or, d'après l'égalité écrite, (4) (p. 144), la courbe joignant les différents niveaux $E_{2, p}, E_{4, 2p}, E_{6, 3p}, \dots, E_{N, \frac{Np}{2}}$ dont l'indice de position r est pair, est à nouveau une droite; nous la désignons par : $C^{AB}(2, 2; p, p)$

Pour étudier la variation de la limite inférieure de cette *pième* bande il faut, de même, relier entre eux les niveaux dont l'indice r croît de deux en deux unités, depuis la valeur 2 jusqu'à la valeur N, c'est-à-dire les $E_{r, (p-1)r/2+1}$ pour tout $r = 2, 4, 6, \dots, N$ (voir les différentes courbes de niveaux sur la figure 17 b). Cette courbe "limite de bande" (limite inférieure) est désignée par $C^{AB}(2, 2; p, p-1)$ sont allure rappelle celle de la courbe $C^A(1, 1; p, p-1)$, mais elle relie des points deux fois plus espacés.

III - "COURBES DE NIVEAUX" ASSOCIEES A LA CHAINE BINAIRE ALEATOIRE

Sur un premier graphique (figure 18) nous avons relié entre eux différents niveaux d'énergie de la même manière que pour la chaîne périodique monocellulaire, ce qui permet de mettre tout de suite en évidence l'effet produit, sur la structure énergétique, par la

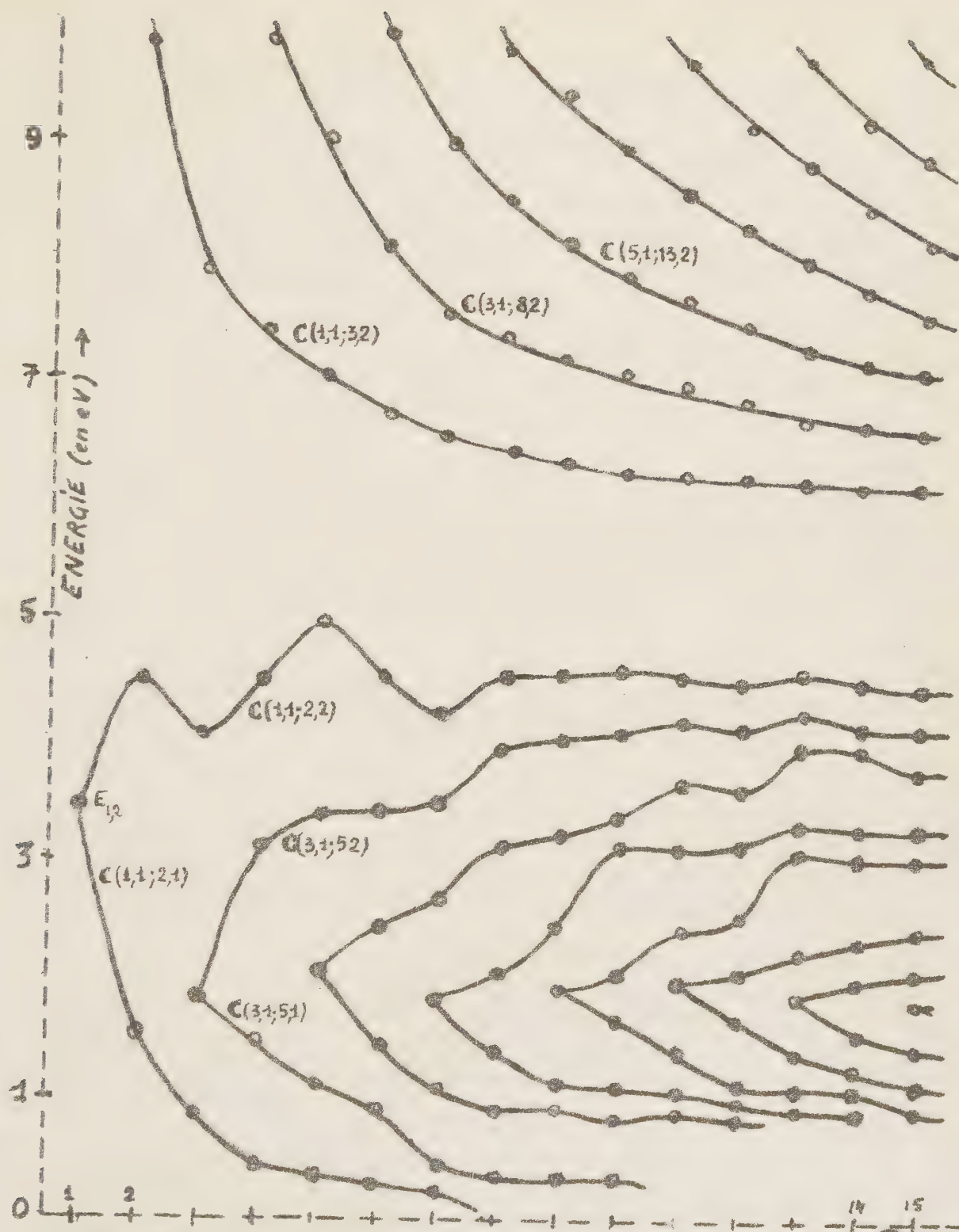


Fig. 18. "Courbes de niveaux" de S_4 construites par analogie avec celles des séquences pures -

(15) →

substitution de puits "étrangers" à une chaîne primitivement pure.

Il est ainsi très significatif de comparer en premier lieu les présentes courbes $C(1,1;3,2)$, $C(3,1;8,2)$: elles sont à quelques irrégularités près, très voisines de leurs homologues de la séquence (S^A) pure. En particulier la courbe $C^A(1,1;3,2)$ qui délimitait inférieurement la troisième bande permise de (S^A) ne se trouve pas foncièrement dénaturée dans la séquence (S_1) .

Par contre la courbe $C(1,1;2,2)$ a perdu le caractère rectiligne de son homologue $C^A(1,1;2,2)$, cette dernière étant la courbe limite supérieure de la deuxième bande de (S^A) .

Ainsi la famille de courbes située au-dessous de 5 eV montre que cette zone d'énergie est profondément modifiée lorsqu'on passe d'une chaîne désordonnée d'une certaine longueur, à une autre plus longue. Ce qu'était la deuxième bande permise de la séquence pure, est devenu un ensemble de niveaux que l'on ne peut plus rassembler en une bande permise unique.

Peut-être une comparaison de la séquence parfaitement ordonnée est-elle susceptible de fournir des indications plus précises? C'est cet aspect du problème que nous allons envisager maintenant.

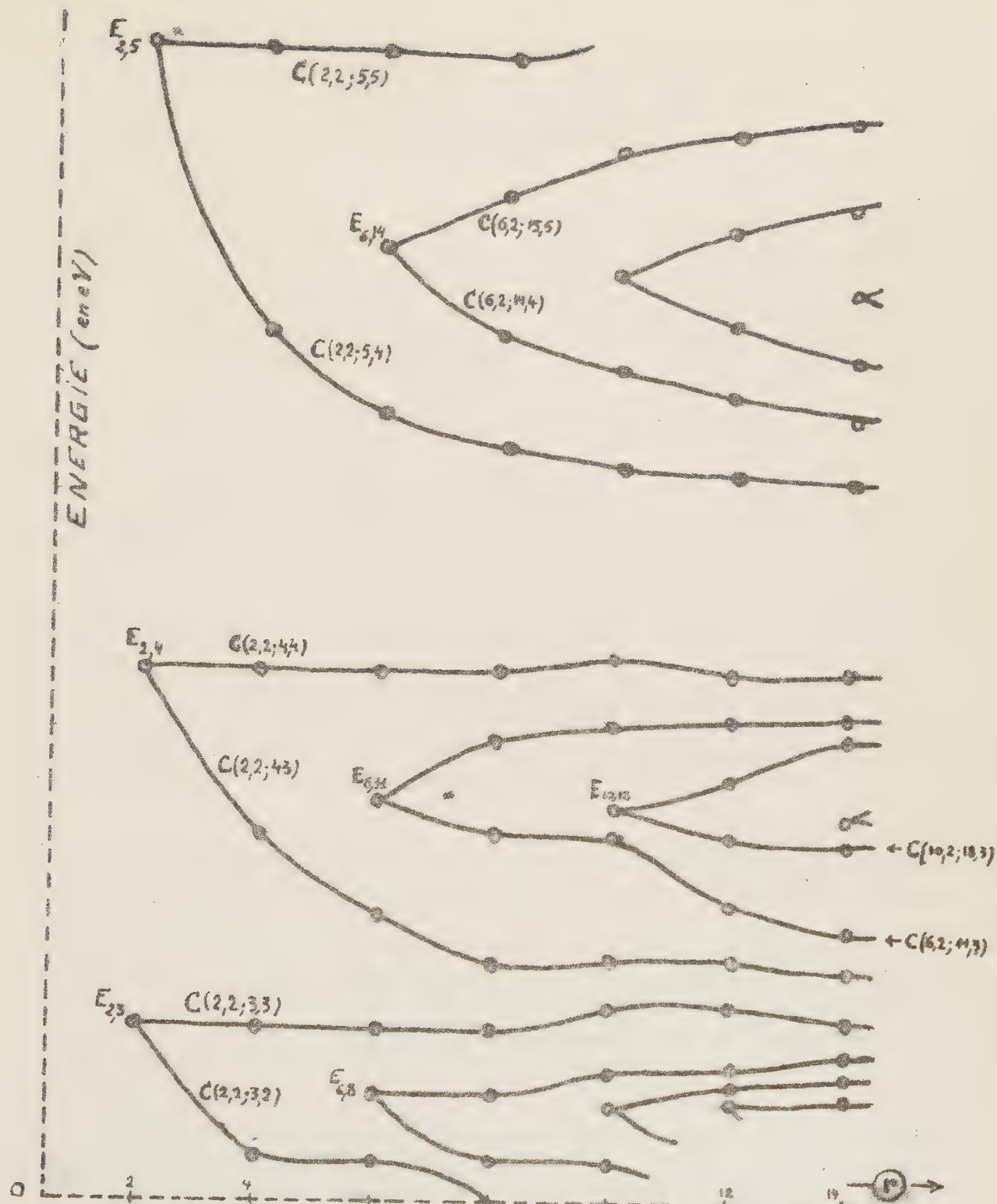
Par analogie avec les courbes de niveaux de la chaîne périodique binaire (S^{AB}) , celles de notre séquence (S_1) sont représentées graphiquement sur la figure (19). Elles relient les niveaux appartenant à des chaînes dont les longueurs sont des multiples de $2d$.

Les courbes de niveaux $C(2,2;3,3)$, $C(2,2;4,4)$ et $C(2,2;5,5)$ sont les homologues respectivement des courbes limites supérieures des troisième, quatrième et cinquième bandes permises du modèle, les courbes $C(2,2;3,2)$, $C(2,2;4,3)$ et $C(2,2;5,4)$ étant respectivement les homologues de leurs limites inférieures. On constate ainsi que:

I) Le "vide" d'énergie situé entre les deux courbes de niveaux $C(2,2;4,3)$ et $C(2,2;3,3)$ diminue rapidement lorsque r augmente, au point que la bande d'énergie interdite correspondante qui existait dans le modèle ordonné, disparaît et l'on ne peut plus séparer en deux bandes la zone d'énergie qui s'étend de 0 à 5 eV. D'autant plus que certains "vides" partiels prennent naissance dans cette zone, localisant les niveaux par paquets, mais de façon non définitive.

II) Le "vide" qui apparait entre les deux courbes de niveaux $C(2, 2; 5, 4)$ et $C(2, 2; 4, 4)$, bien que diminuant quand r croit, garde une valeur notoire pour r très grand. Nous dirons dans ce cas qu'il s'agit d'une "bande interdite" pour le modèle désordonné.

III) Pour des énergies supérieures à 10 eV, il disparaît une bande interdite sur deux, comparativement au nombre de celles existant dans le modèle binaire ordonné. Les courbes de niveaux des bandes permises d'énergie élevée sont plus régulières, à la façon de celles présentées sur la figure (19) au-dessus de 6 eV.



- Fig.19 -

Courbes de niveaux de S_1 , tracées par analogie avec la séquence binaire ordonnée -

II. - STRUCTURE DE NIVEAUX ELECTRONIQUES ASSOCIES A UNE DEUXIEME SEQUENCE S_2 PRESENTANT LE DESORDRE "COMPLEMENTAIRE" TAIRE"DU PRECEDENT

Nous allons faire la même étude que précédemment mais sur une séquence désordonnée différente. Nous avons choisi la séquence "complémentaire" de S_1 , désignée par S_2 , c'est-à-dire que chaque puits (A) est remplacé par un puits (B) et réciproquement. Nous sommes donc à nouveau dans un cas où les concentrations en (A) et (B) sont voisines. Nous obtenons pour S_2 la séquence suivante:

$$B_1 A_2 B_3 A_4 A_5 B_6 B_7 A_8 A_9 A_{10} A_{11} B_{12} A_{13} B_{14} B_{15} \quad (S_2)$$

Les conditions aux limites imposées aux solutions propres stationnaires de l'équation de SCHRODINGER à une dimension indépendante du temps sont toujours:

$$\Psi(0) = \Psi(r_d) = 0 \text{ pour une séquence } S_2^r$$

comprenant les r -premiers puits de S_2 , r restant un entier prenant les valeurs 1, 2, 3, ..., 15.

Du point de vue résolution-machine, il suffit de modifier simplement le choix des sorties du circuit de comptage binaire pour obtenir S_2 . La méthode de détermination et la représentation graphique des niveaux d'énergie demeurent identiques aux précédentes.

Les différentes structures de niveaux associées à chacune des chaînes S_2^r sont représentées sur le graphique de la figure (20). Les familles de courbes de niveaux sont représentées sur les figures (21) et (22).

Sur l'une (21) elles sont tracées en vue de la comparaison avec une structure périodique monocellulaire, sur l'autre (22) elles sont tracées pour la comparaison avec la structure binaire parfaitement ordonnée. De ces trois derniers schémas on peut déduire certains points essentiels venant confirmer ceux qui ont été mis en lumière au cours de l'étude précédente, à savoir:

1°) Que les niveaux situés au-dessus de 6 eV environ sont disposés semblablement à leurs homologues du modèle ordonné, les courbes de niveaux ont la même allure, de faibles dilatations et distorsions mises à part.

2°) Que la courbe C (1,1;3,2) présente une asymptote horizontale vers 5,75 eV; elle se situait vers 6 eV avec la séquence S_1 .

3°) Que la courbe de niveau C (1,1;2,2) décroît en oscillant de part et d'autre d'une valeur moyenne quand r augmente, jusque vers

une valeur limite que l'on peut évaluer à environ 4,25 eV; tandis que dans la séquence précédente S_1 nous avons, au contraire, constaté en moyenne une croissance vers une limite dont la valeur est proche de la précédente (4,50 eV). Nous pouvons faire la même remarque pour la courbe de niveau C (2,2; 4,4) de la figure (22).

Les constatations du 2°) et 3°) permettent de considérer le vide qui dans la structure des niveaux, s'étend de 4,5 à 6 eV (en moyenne pour l'ensemble des différentes répartitions des atomes de la chaîne) comme une "bande d'énergie interdite". Sa largeur n'est modifiée que dans les proportions relativement faibles par un réarrangement des puits sur la chaîne, on l'évalue à 1,5 eV dès que la longueur dépasse celle d'une dizaine de puits; par contre la localisation de son centre est plus sensiblement modifiée d'une séquence à l'autre: il passe par exemple de 5,25 eV pour S_1 à 5 eV pour S_2 .

4°) Les limites supérieures des bandes homologues de celles du modèle binaire alterné, ne s'écartent pas beaucoup de ces dernières, tandis qu'au contraire ce sont les limites inférieures de bandes correspondantes, ainsi que les courbes de niveaux situées à l'intérieur de la zone de transition qui subissent de profondes modifications ou dénaturations. Ainsi, surtout avec la séquence S_2 , seules les courbes de niveaux C (2,2;4,3) et C (2,2;3,2), tracés sur la figure (22), permettent, tant que N est assez petit, de reconnaître ce qu'étaient les troisième et quatrième bandes permises du modèle ordonné. Mais déjà pour $N = 12$ on ne peut plus conserver une telle structure de bandes. Par exemple alors qu'apparaît un groupement de trois niveaux (dans S_2) vers 4 eV, à savoir:

$$E_{12,22'} \quad E_{12,23} \quad \text{et} \quad E_{12,24'}$$

puis un deuxième groupe de trois :

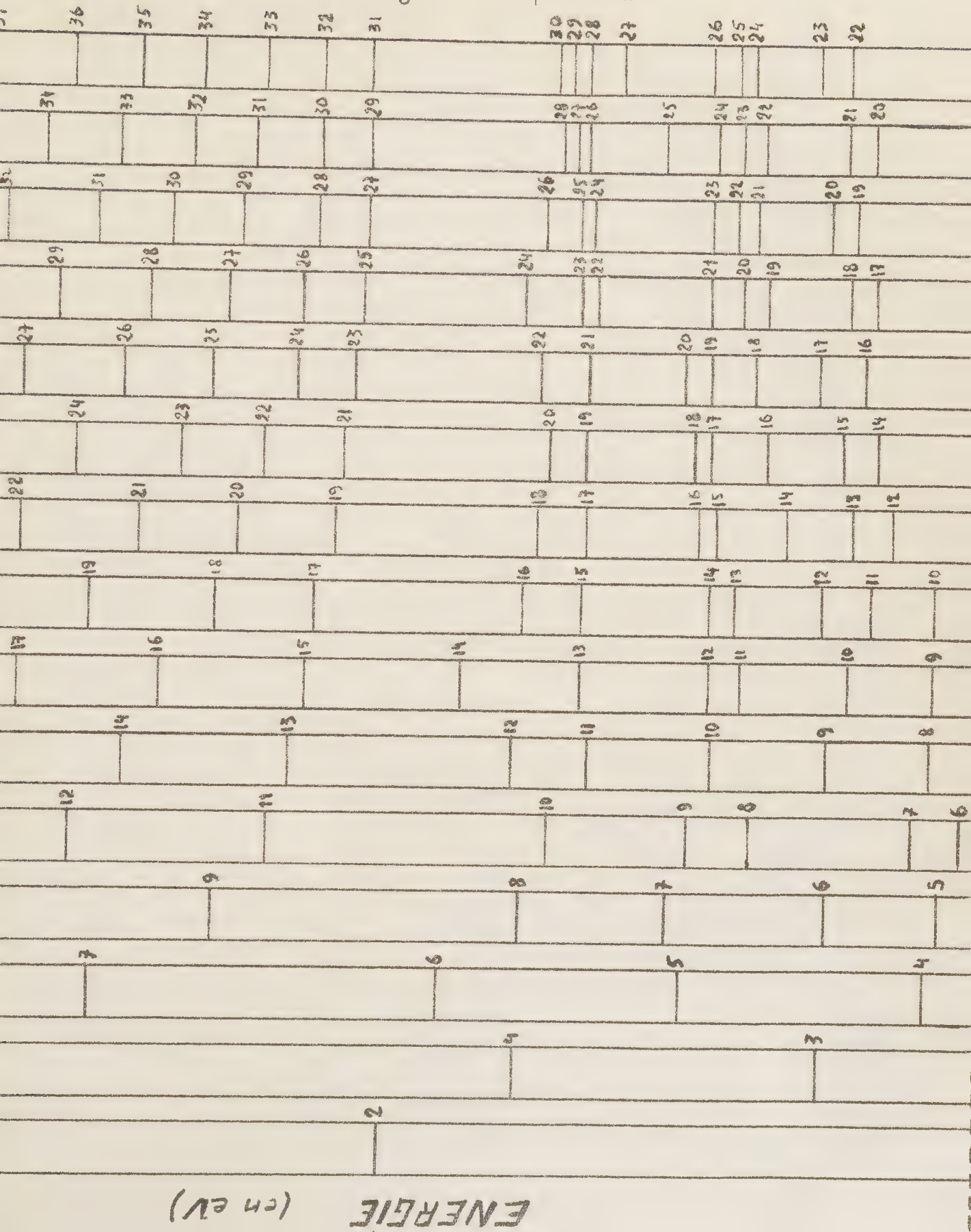
$$E_{12,19'} \quad E_{12,20} \quad \text{et} \quad E_{12,21'} \quad \text{vers} \quad 2,5 \text{ eV}$$

on remarque que ces mêmes niveaux, repérés pour l'autre séquence S_1 , ont subi des déplacements sous l'effet du réarrangement des puits d'une part et surtout que leur groupement est tout à fait différent (voir fig. 22 et 19).

CONCLUSIONS:

Les études précédentes ont mis en évidence la présence d'une zone d'énergie caractéristique des chaînes linéaire désordonnées baptisée "ZONE DE TRANSITION". Celle-ci peut-être localisée principalement entre la limite supérieure de la deuxième bande permise, située dans les énergies négatives (états liés), et la limite inférieure de la cinquième bande permise, située dans les énergies positives encore plus élevées (ces bandes étant numérotées à la manière de celles du modèle ordonné).

Fig. 20 - Séquence S_2



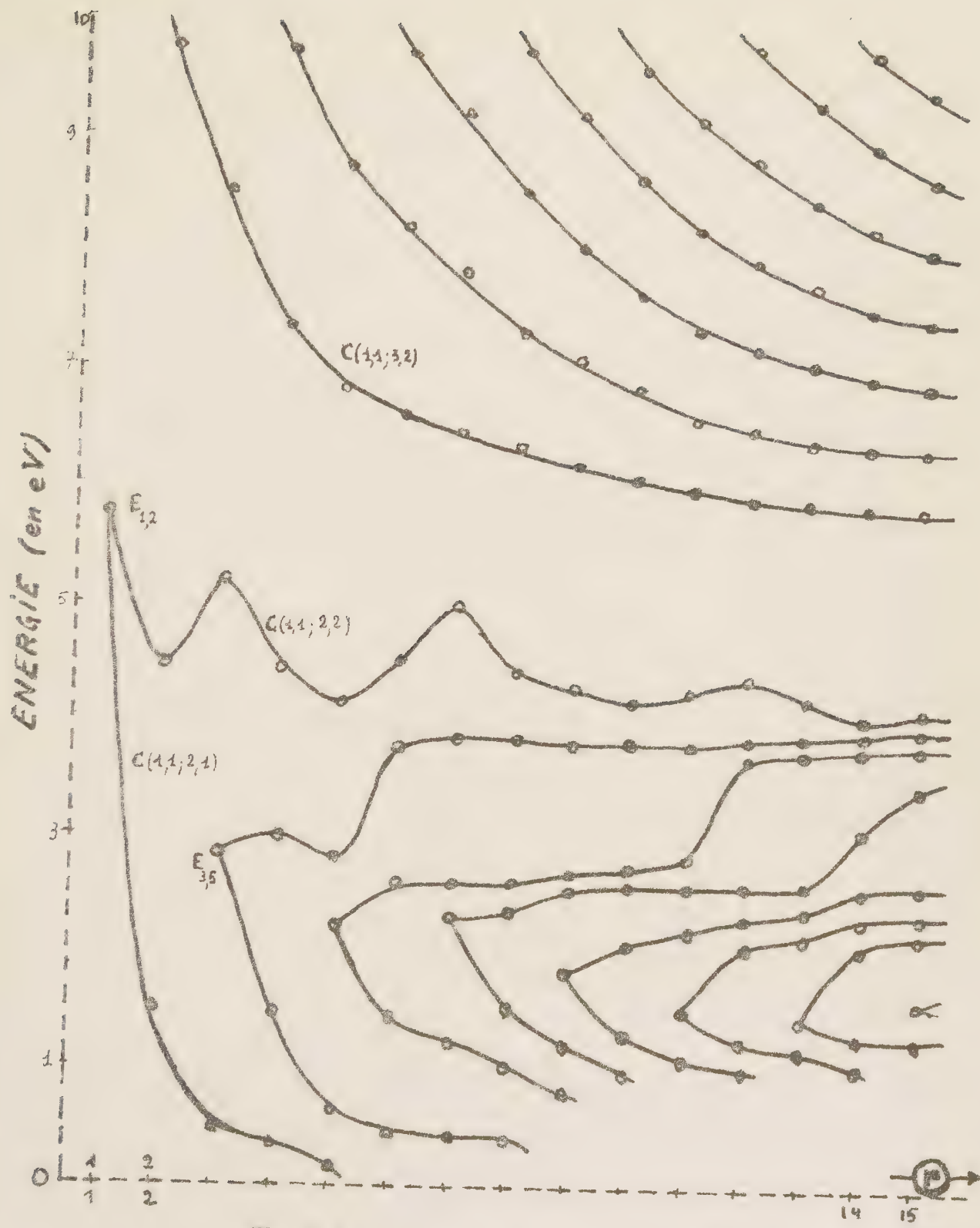


Fig.21 : Courbes de niveaux de S_2 construites par analogie avec celles des séquences pures.

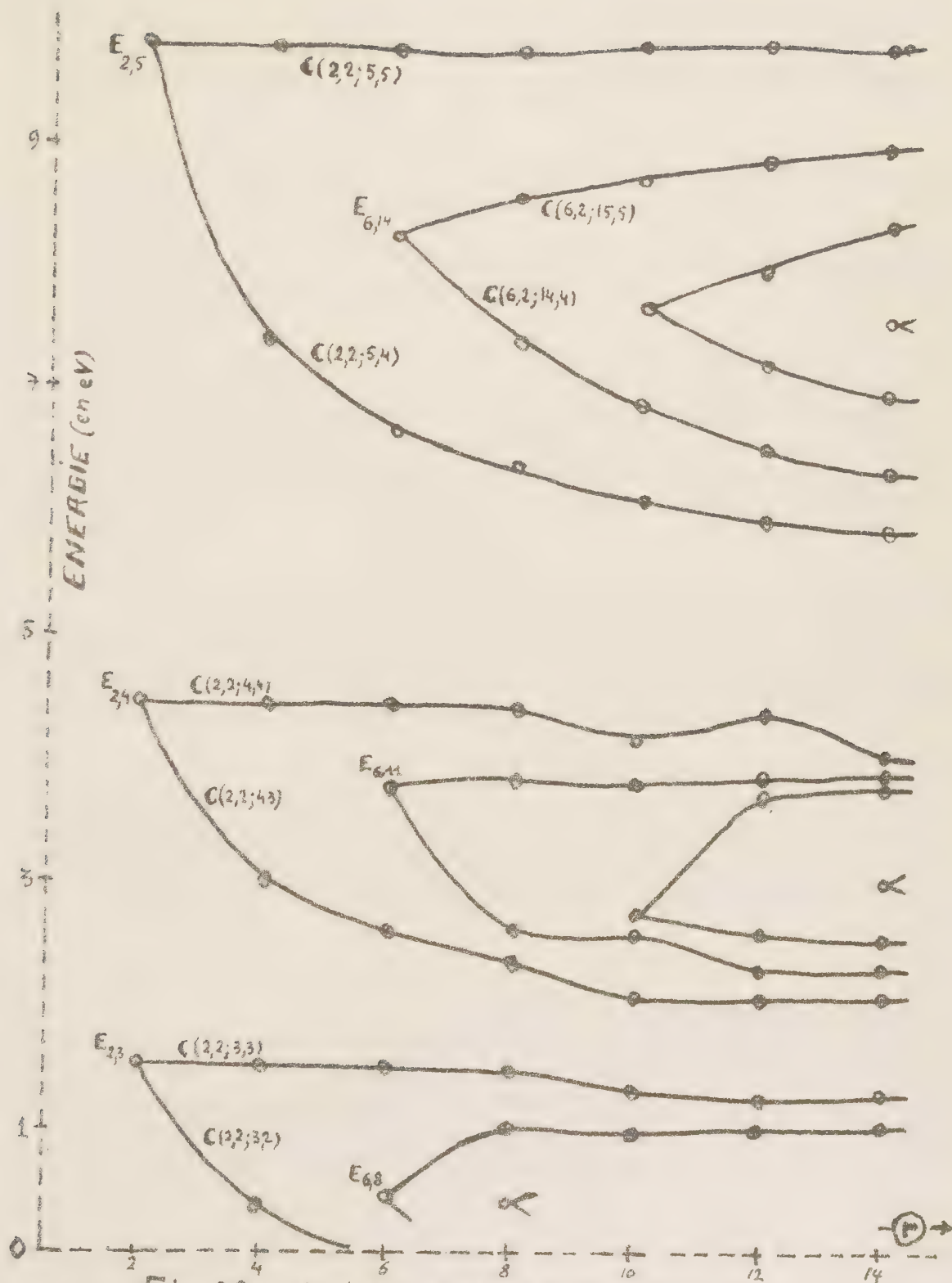


Fig. 22 - Courbes de niveaux de S_2 , construites par analogie avec celles de la séquence binaire ordonnée.

Cette "zone de transition" comprend des niveaux qui se répartissent de façon si irrégulière qu'il est impossible d'y rencontrer des groupements qui puissent se maintenir au gré des différents arrangements aléatoires possibles de la chaîne de longueur finie.

Cependant on peut donner à cette "zone de transition" la structure suivante:

Une bande d'énergie "QUASI-PERMISE" entourée par deux bandes "INTERDITES".

La bande "quasi-permise" rassemble ces niveaux, en nombre égal à celui des puits constituant la séquence, sans que l'on puisse les grouper en structure plus fine. Ils sont séparés par des "vides": ceux-ci sont très "instables" vis-à-vis de l'élément aléatoire de la séquence; en effet, tout réarrangement des puits provoque la disparition de certains d'entre eux, tandis que d'autres font leur apparition.

Au contraire, les deux "vides" qui encadrent la bande quasi-permise (voir celui présent sur la figure (18), au niveau de 5 à 6 eV, par exemple) ont des largeurs suffisamment prononcées pour se maintenir dans les diverses séquences aléatoires, ce qui permet de leur conserver le caractère de "bandes interdites".

Enfin les deux types de réseaux de courbes de niveaux pour chaque séquence mettent en évidence :

- a) l'effet de l'introduction d'impuretés de substitution de façon désordonnée, dans un cristal primitivement pur,
- b) l'effet de désordre dans un cristal binaire primitivement ordonné.

REMARQUE:

On peut relier cette question de courbe de niveau limite, quand N augmente, à l'hypothèse suivante, signalée par FAULKNER et KORRINGA (14) et justifiée par SCHMIDT (27): la distribution des valeurs propres de l'énergie tend vers une distribution-limite quand $N \rightarrow \infty$ qui est la même pour presque toutes les séquences d'atomes, tant que les concentrations restent fixées.

CONCLUSIONS

GENERALES

ET

DISCUSSIONS

Le calcul Analogique se prête bien à la résolution de l'équation de SCHRODINGER dans le cas d'un potentiel binaire aléatoire unidimensionnel, le dispositif de résolution automatique que nous avons mis au point nous ayant facilité grandement la tâche. Pour étudier les fonctions d'onde et les niveaux d'énergie des électrons se déplaçant dans de tels potentiels, nous avons eu recours à deux méthodes principales de calculs.

La première suggérée par l'étude des potentiels périodiques, et reposant sur la stabilité des solutions de l'équation d'onde aux différentes énergies, s'est avérée d'un emploi très commode, rendant entièrement automatique la détermination de la structure générale des bandes d'énergie des modèles aléatoires. Elle nous a permis:

a) en particulier de retrouver la présence d'une "zone de transition", caractéristique de ces modèles, annoncée en 1954 par LANDAUER et HELLAND,

b) de la détailler un peu plus pour le cas des modèles indéfinis (semi-infinis ou infinis), en tentant de présenter les régions de plus grande probabilité de présence de niveaux permis,

c) de retrouver les propriétés générales prévues par les deux méthodes d'approximation usuelles à savoir: "Electrons presque libres"

et "Electrons fortement liés"; notamment la disparition d'une bande d'énergie interdite sur deux lors de l'établissement du désordre, dans un cristal binaire primitivement ordonné, tandis que les bandes interdites qui se maintiennent, se trouvent modifiées en largeur, mais non en localisation. Mais il faut signaler les défauts présentés par cette méthode quand à la détermination précise des bandes d'énergie dans la zone de transition.

La deuxième méthode, dite du "dénombrément des noeuds" des solutions, reposant sur un résultat de Mécanique Quantique, fut utilisée par de nombreux auteurs, les calculs numériques étant réalisés à l'aide de machines électroniques "digitales". Nous l'avons appliquée au calcul Analogique, dans le cas des chaînes binaires aléatoires finies. Cette méthode s'est avérée plus précise que la première dans la zone d'énergie critique par excellence, la zone de transition.

Nous avons pu, ainsi, montrer combien la zone de transition était sensible au désordre, et comment, en allongeant progressivement la chaîne, se constituaient les bandes à partir des niveaux de puits discrets. Nous avons pu aussi étudier les divers modes de répartition de la densité de probabilité à différents niveaux d'énergie, le long des suites désordonnées. Les inconvénients de cette méthode sur la machine analogique résident dans le fait qu'elle est peu simple pour les énergies élevées, surtout là où la densité des niveaux est élevée; la détermination précise des niveaux discrets nécessitent un supplément de manipulation (ou interpolations). Cependant pour établir la fonction densité d'états elle est suffisante.

Nous aurions pu améliorer ce second procédé en ajoutant un dispositif de repérage des zéros des solutions, suivi d'un compteur dont l'indication transformée en tension, aurait permis d'enregistrer directement la densité d'états en fonction de l'énergie.

Enfin, au sujet des modèles de puits de potentiels rectangulaires, disons que nous les avons retenus pour des raisons de commodité dans la génération des séquences aléatoires. Des puits Gaussiens auraient très bien pu être utilisés, mais leur emploi dans les types de problème étudiés ne semblait pas indispensable pour tenir compte de l'effet dû "au hasard" sur la structure des bandes d'énergie.

Par contre les fonctions delta de DIRAC, ont été écartées étant donné l'impossibilité de représenter sur la machine, une grandeur infinie; il ne semble pas qu'il faille regretter cette éviction, si l'on se souvient qu'une fonction delta de potentiel, présente des particularités (entre autre: elle ne fournit qu'un seul état lié) qui la rendent souvent inadaptée aux investigations sur la structure des bandes.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - R.L. KRONIG and W.G. PENNEY , Proc. Roy. Soc. 130, 499, (1931)
- 2 - F. BLOCH , Zeits. f. Physik , 52 , 555, (1928)
- 3 - L. BRILLOUIN , Comptes Rendus , 191, 198, 292, (1930)
- 4 - H.A. KRAMERS , Physica 2, 483, (1935)
- 5 - J.C. SLATER , Phys. Rev. 76 , II, (1949), 1592.
- 6 - H.M. JAMES , Phys. Rev. 76, II, (1949), 1602
- 7 - " " " " " Phys. Rev. 76, II(1949), 1611
- 8 - H.M. JAMES and A.S. GINSBARG , J. Chem. Phys. 57, 840, (1953)
- 9 - D.S. CARTER and G.M. VOLKOFF , Am. J. Physics 17, (1949), 187 et 303
- 10 - D.S. SAXON and R.A. HUTNER , Phillips Research Repts. 4, 81 , (1949)
- 11 - R. LANDAUER and J. HELLAND , J. Chem. Phys. 22, 1655 , (1954)
- 12 - R.H. PARMENTER , Phys. Rev. 97, 587, (1955)
- 13 - G. ALLEN , Phys. Rev. 91, 531 , (1953)
- 14 - J.S. FAULKNER and J. KORRINGA , Phys. Rev. 122, 2, 390 (1961)
- 15 - R.E. BORLAND , Proc. Phys. Soc. 78, 926, (1961)
- 16 - " " " " " , Proc. Roy. Soc. 274 , 529, (1963)
- 17 - R.E. BORLAND and N.F. BIRD, Proc. Phys. Soc. 83, 23, 1964)
- 18 - A.P. ROBERTS , Proc. Phys. Soc. 79 , 630, (1962)
- 19 - " " " " " " Proc. Phys. Soc. 81 , 416 , (1963)
- 20 - E. AERTS, Physica 26 , 1047-1072, (1960)
- 21 - G. MESNARD, J. Phys. Rad. 22, 843, (1961)
- 22 - B.G. COHEN, Thèse Ing. -Doct. Johns Hopkins Univ. (1959)
- 23 - C. DCMB, A. MARADUDIN, E. MONTROLL and G. WEISS, J. Phys. Chem. Solids 8 , 419 , (1959) .
- 24 - J. FORD , J. Chem. Phys. 30 , 1546 , (1959)
- 25 - P. DEAN , Proc. Roy. Soc. A 254 , 507, (1960)
- 26 - J.L. MARTIN Proc. Roy. Soc. A 260 , 139 , (1961)
- 27 - H.S. SCHMIDT Phys. Rev. 105, 425 , (1957)
- 28 - R.L. AGACY , Proc. Roy. Soc. 83 , 591 , (1964)
- 29 - L. NORDHEIM , Ann. Physik 9 , 607 et 641 (1931)
- 30 - T. MUTO , Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo) 34, 377? (1938)

OUVRAGES

... sur le CALCUL ANALOGIQUE :

- L.1 - DANLOUX-DUMESNIL, "Le Calcul Analogique par Courants continus (Dunod) .
- L.2 - G.W. SMITH and R.C. WOOD , " Principles of Analog Computation " (McGraw-Hill Book Company)

... sur la MECANIQUE QUANTIQUE et la PHYSIQUE DU SOLIDE :

- L.3 - A. MESSIAH , "Mecanique Quantique", tomes I et II(Dunod , Paris)
- L.4 - L.I. SCHIFF , "Quantum Méchanics", 2° ed. (McGraw-Hill **Kogakusha**)
- L.5 - C. KITTEL , "Introduction à la Physique de l'état Solide", (Dunod).
- L.6 - R.A. SMITH ? "Waves Méchanics of Cristalline Solids" (Chapman & Hall , London) .

Vu :

Les membres du jury ,

G. MESNARD

R. GRANDMONTAGNE

R. UZAN

Vu et approuvé :

Le doyen de la faculté des sciences ,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon , le 14 Septembre 1964

Le Recteur,

président du conseil de l'Université,

P. LOUIS

